

**Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen
mit Formaldehyd und Tetrafluorethen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
WOLFGANG SCHRODER
aus Siegburg

1989



**Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen
mit Formaldehyd und Tetrafluorethen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker
WOLFGANG SCHRODER
aus Siegburg

1989

Referent:

Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent:

Prof. Dr. F.-G. Klärner

Tag der mündlichen Prüfung:

7. Februar 1989

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von
Professor Dr. Günther Wilke am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a.d. Ruhr in der Zeit von April 1986 bis August 1988.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Günther Wilke,
meinem verehrten Doktorvater, gilt mein besonderer Dank für die
Aufnahme am Institut, vielfältige Anregungen und Diskussionen
und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Herrn Dr. K. R. Pörschke danke ich für die Überlassung des Themas, die
Einführung in das Arbeitsgebiet und zahlreiche anregende Diskussionen.

Für die Vermessung und Hilfe bei der Interpretation der
NMR- und IR-Spektren sowie für die Durchführung der
MS- und GC-Analysen danke ich den Herren
Priv. Doz. Dr. R. Benn, Dr. R. Mynott, Dr. K. Seevogel,
Dr. D. Henneberg, Priv. Doz. Dr. G. Schomburg
sowie ihren Mitarbeitern.

Herrn Prof. Dr. C. Krüger und seinen Mitarbeitern sei für
die Durchführung der Kristallstrukturanalysen gedankt.

Herrn Peter Ropertz und Herrn Frank Spiwoks gilt mein herzlicher Dank
für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Meinen Eltern und Gertrud
in großer Dankbarkeit



Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

I.	Einleitung	1
II.	Formaldehyd	7
II.1.	Allgemeines	7
II.2.	Übergangsmetall- π -Komplexe des Formaldehyd	10
III.	Nickel(0)-Formaldehyd-Ethen-Komplexe	15
III.1.	Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit Ethylendiamin (en)	16
III.2.	Kristallstruktur von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7)	17
III.3.	Synthese von (1-Azabicyclo[2.2.2]octan) $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (25)	20
III.4.	Spektroskopische Charakterisierung von $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (25)	21
IV.	Nickela-2,4-dioxolan-Komplexe	24
IV.1.	Synthese von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26)	24
IV.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 26	26
IV.3.	Kristallstruktur von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$	28
IV.4.	Diskussion des Bildungsmechanismus von 26	31
IV.5.	Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Alkenen	34
IV.6.	Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester	37
V.	Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Dienen	39
V.1.	Synthese von Bis[μ -(3.4.5- η)-3-pentenolato-O]]bis(η^2 -formaldehyd)-dinickel (30) und Bis[μ -(3.4.5- η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]]bis(η^2 -formaldehyd)dinickel (31)	39
V.2.	Spektroskopische Charakterisierung von 30 und 31	41
VI.	Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Heteroallenen	49
VI.1.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $(\text{TMEDA})\text{Nickela-2,4-dioxolan-3-on}$ (33)	49

VI.2.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von (TMEDA)Ni(η^2 -CS ₂) (34)	52
VII.	Phosphan-Nickel(0)-Formaldehyd-Komplexe	52
VII.1.	Umsetzung von Phosphan-Nickel(0)-Komplexen mit Paraformaldehyd	57
VII.2.	Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH ₂ OCH ₂ O) (26) mit Phosphanen	59
VII.3.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von (PMe ₃) ₂ Ni(CH ₂ O) (36)	62
VII.4.	Kristallstruktur von (PMe ₃) ₂ Ni(CH ₂ O) (36)	64
VIII.	Conclusio	67
IX.	Tetrafluorethen als Ligand	70
IX.1.	Allgemeines	70
IX.2.	Metallorganische Reaktionen des C ₂ F ₄	70
IX.3.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von (CDT)Ni(C ₂ F ₄) (37)	72
X.	Amin-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe	75
X.1.	Synthese von (TMEDA)Ni(C ₂ F ₄) (38)	75
X.2.	Synthese weiterer aminstabilisierter Ni(C ₂ F ₄)-Komplexe	77
X.3.	Vergleich der Aminliganden in 38 bis 43	80
X.4.	Spektroskopische Charakterisierung der aminstabilisierten Ni(C ₂ F ₄)- Komplexe	82
X.5.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von (TMEDA)Ni(CH=CHCF ₂ CF ₂) (44)	83
XI.	Phosphan-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe	86
XI.1.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung von [(C ₂ F ₄)Ni(dmpe)] ₂ (μ -dmpe) (45)	86
XI.2.	Synthese von (PMe ₃) ₂ Ni(C ₂ F ₄) (46) und (PEt ₃) ₂ Ni(C ₂ F ₄) (47)	89
XI.3.	Synthese von (d ⁱ ppe)Ni(C ₂ F ₄) (48) und (dcpe)Ni(C ₂ F ₄) (49)	90
XI.4.	Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 46 bis 49	91

XI.5.	Synthese und spektroskopische Charakterisierung phosphanstabilisierter Nickelaoctafluorocyclopentane	93
XI.6.	Phosphanstabilisierte $\text{Ni}(\pi\text{-C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe als Zwischenstufe der Umsetzung von Phosphan-Ni-COD-Komplexen mit C_2F_4	96
XI.7.	Schlußbetrachtung	97
XII.	Zusammenfassung	98

Experimenteller Teil

XIII.	Ausgangsstoffe und analytische Verfahren	105
XIV.	Als Vergleichssubstanzen hergestellte Nickel(0)-Komplexe	108
XIV.1.	Bis[bis(ethen)nickel(0)](μ -Ethylendiamin) (24)	108
XIV.2.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(styrol)nickel(0) (27)	109
XIV.3.	Tris(triphenylphosphan)(carbonyl)nickel(0) (35)	110
XV.	Nickel(0)-Ethen-Formaldehyd-Komplexe	112
XV.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(ethen)(formaldehyd)nickel(0) (7)	112
XV.2.	(1-Azabicyclo[2.2.2]octan)(ethen)(formaldehyd)nickel(0) (25)	113
XVI.	Nickela-2,4-dioxolan-Komplexe	115
XVI.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)nickela-2,4-dioxolan (26)	115
XVI.2.	Umsetzung von 26 mit Alkenen	118
XVI.3.	Umsetzung von 26 mit Alkinen	119
XVII.	Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH ₂ OCH ₂ O) (26) mit Dienen	122
XVII.1.	Bis[μ -(3,4,5- η)-3-pentenolato-O]]bis(η^2 -formaldehyd)- dinickel (30)	122
XVII.2.	Bis[μ -(3,4,5- η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]]bis(η^2 -formaldehyd)- dinickel (31)	126
XVIII.	Reaktionen von (TMEDA)Ni(CH ₂ OCH ₂ O) (26) mit Heteroallenen	129
XVIII.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)nickela-2,4-dioxolan-3-on (33)	129
XVIII.2.	(N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(kohlenstoffdisulfid)nickel(0) (34)	130
XIX.	Phosphan-Nickel-Formaldehyd-Komplexe	132
XIX.1.	Reaktion von Phosphan-Nickel(0)-Komplexen mit Paraformaldehyd	132
XIX.2.	Umsetzung von bipy-Nickel-Komplexen mit Paraformaldehyd	135
XIX.3.	Reaktion von (TMEDA)Ni(CH ₂ OCH ₂ O) (26) mit Phosphanen	136
XIX.4.	Bis(trimethylphosphan)(formaldehyd)nickel(0) (36)	138
XX.	(Tr.tr, tr-1,5,9-Cyclododecatrien)(tetrafluorethen)nickel(0) (37)	140
XXI.	Amin-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe	141

XXI.1.	(N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(tetrafluorethen)nickel(0) (38)	141
XXI.2.	(N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin)(tetrafluorethen)- nickel(0) (39)	147
XXI.3.	(N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)(tetrafluorethen)nickel(0) (40)	150
XXI.4.	Bis(1-azabicyclo[2.2.2]octan)(tetrafluorethen)nickel(0) (41)	151
XXI.5.	Bis[(tetrafluorethen)nickel(0)]bis(μ -(trans-N,N,N',N'-tetramethyl- but-2-en-1,4-diamin) (42)	153
XXI.6.	Bis[(tetrafluorethen)nickel(0)]bis(μ -ethyldiamin) (43)	155
XXI.7.	(N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)nickela-4,4',5,5'-tetrafluor- cyclopent-2-en (44)	156
XXII.	Phosphan-Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe	159
XXII.1.	Bis[[bis(dimethylphosphino)ethan](tetrafluorethen)nickel(0)]- [μ -bis(dimethylphosphino)ethan] (45)	159
XXII.2.	[Bis(trimethylphosphan)](tetrafluorethen)nickel(0) (46)	160
XXII.3.	[Bis(triethylphosphan)](tetrafluorethen)nickel(0) (47)	162
XXII.4.	[Bis(diisopropylphosphino)ethan](tetrafluorethen)nickel(0) (48)	163
XXII.5.	[Bis(dicyclohexylphosphino)ethan](tetrafluorethen)nickel(0) (49)	165
XXIII.	Bis(phosphan)nickelaoctafluorocyclopentan-Komplexe	166
XXIII.1.	[Bis(dimethylphosphino)ethan]nickelaoctafluorocyclopentan (50)	166
XXIII.2.	[Bis(trimethylphosphan)]nickelaoctafluorocyclopentan (51)	168
XXIII.3.	[Bis(diisopropylphosphino)ethan]nickelaoctafluorocyclopentan (52)	170
XXIV.	Literaturverzeichnis	171

Abkürzungsverzeichnis:

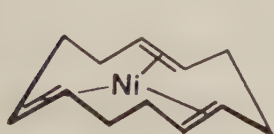
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
ADCDM	Acetylendicarbonsäuredimethylester
Ber.	Berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
CDT	t,t,t-1,5,9-Cyclododecatrien
Ch	Cyclohexyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
dcpe	Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
d ⁱ ppe	Bis(diisopropylphosphino)ethan
DMF	Dimethylformamid
dmpe	Bis(dimethylphosphino)ethan
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
en	Ethylendiamin
Et	Ethyl
Gef.	Gefunden
HV	Hochvakuum (10^{-3} - 10^{-4} Torr)
Me	Methyl
ÖPV	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl
PMDTA	N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin
Pr	Propyl
R	Alkyl
Raumtemp.	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
tdpme	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
TEEDA	N,N,N',N'-Tetraethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
TMBDA	tr-N,N,N',N'-Tetramethylbut-2-en-1,4-diamin
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMTACN	N,N',N'''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan
tr	trans

Theoretischer Teil

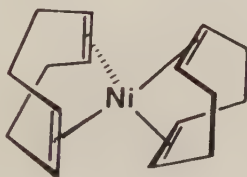
I. Einleitung

G. Wilke erhielt Ende der 50er Jahre durch Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ mit Alkylaluminium-Verbindungen in Anwesenheit von Cycloolefinen $\text{Ni}(\text{CDT})$ (1) und $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (2) als erste homoleptische Übergangsmetall(0)-Olefin-Komplexe.¹⁻²⁾

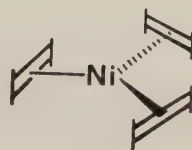
Aus 1 und Ethen konnte später der Grundkörper aller Nickel-Olefin-Komplexe, Tris(ethen)nickel(0) (3)³⁾, sowie durch Umsetzung mit Bicyclo[2.2.2]hepten oder tr-Cycloocten die Komplexe Tris(bicyclo[2.2.1]hepten)nickel(0)⁴⁾ und Tris(tr-cycloocten)nickel(0)⁵⁾ hergestellt werden.



1

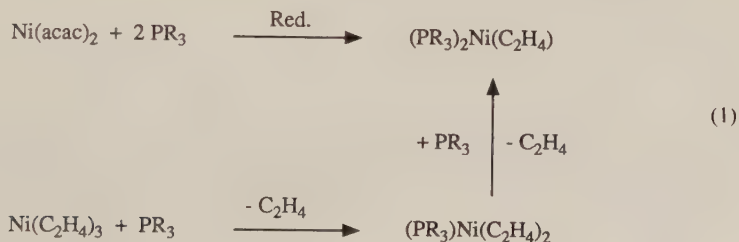


2



3

Wird die Reduktion von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in Anwesenheit von Phosphanen durchgeführt, entstehen die phosphanstabilisierten Nickel-Ethen-Komplexe $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ⁶⁻⁷⁾ und $(\text{PCH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ ⁷⁾; diese bilden sich ebenfalls bei der Umsetzung von 3 mit Phosphanen³⁾ über die isolierbare Zwischenstufe der Phosphanbis(ethen)nickel(0)-Komplexe⁸⁾.



Erst in jüngster Zeit gelang es, ausgehend von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (3) und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin), Diethylamin, Pyridin oder Ammoniak Aminnickel(0)bis(ethen)-Komplexe zu synthetisieren⁹⁻¹⁰; diese sind jedoch thermisch viel labiler als die entsprechenden Phosphan-Komplexe.

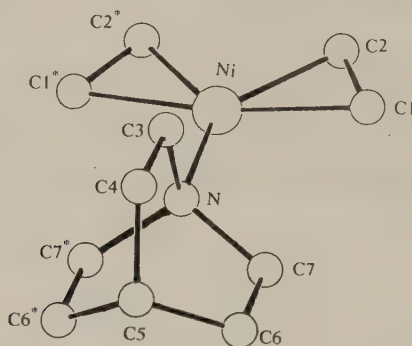
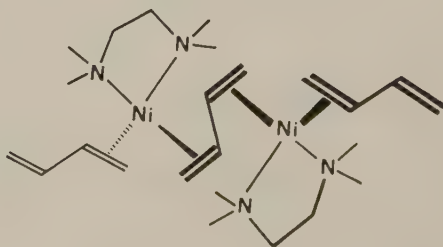
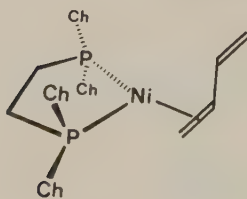


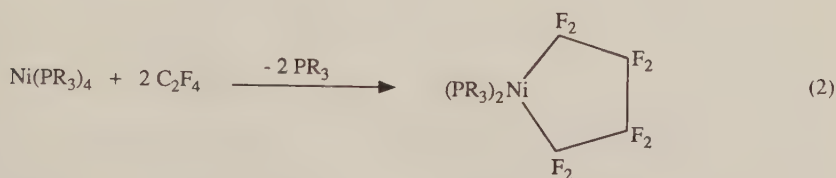
Abb. 1: Röntgenstruktur von $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (4)

Neben Ni(0)-Ethen-Komplexen konnten Olefin-Nickel(0)-Komplexe auch mit alkyl-, aryl- oder vinylsubstituierten Alkenen gewonnen werden¹¹. Setzt man 3 mit Bis(dicyclohexylphosphino)ethan (dcpe) bzw. bipy oder TMEDA und Butadien um, erhält man den Monobutadienkomplex $(\text{dcpe})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ ¹² bzw. die verbrückten Butadienkomplexe $[(\text{bipy})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ ¹³ und $[(\text{TMEDA})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)$ (5)¹⁴⁻¹⁵.

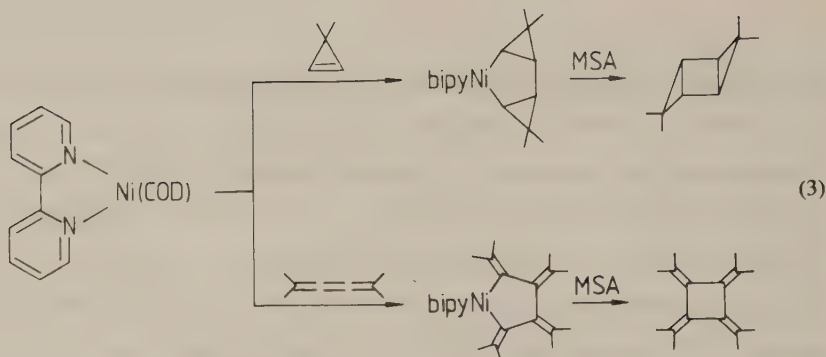


Auch die Komplexierung elektronenarmer Olefine wie ungesättigter Aldehyde, Ketone oder Ester ist an Nickel(0) möglich. So konnten in unserem Arbeitskreis (TMEDA)Ni(CH₂=CH-C(=O)OCH₃)₂ (6) und (TMEDA)Ni(CH₂=CH-C(=O)CH₃)₂ ausgehend von Ni(CDT) oder (TMEDA)Ni(CH₃)₂ hergestellt werden^{9,16)}. Die entsprechenden Acrylsäuremethylester- und Methylvinylketon-Komplexe mit 2 Äquivalenten PMe₃ oder Bis(dimethylphosphino)ethan (dmpe) als Gegenligand wurden von Binger et al. synthetisiert¹⁷⁾. Bemerkenswert ist, daß ein Aminligand, der nach dem HSAB-Prinzip von Pearson¹⁸⁾ eine "harte Base" darstellt, wie die "weiche Base" PMe₃ bzw. dmpe zur Komplexierung an der "weichen Säure" Nickel(0) befähigt ist.

Im Falle des Tetrafluorethen führt die Umsetzung mit Nickel(0) nicht zu π-Komplexen, sondern unter oxidativer Addition werden Metallacyclopentane gebildet. So reagieren Tetrakis(phosphan)nickel(0)- oder Bis(phosphan)(cyclooctadien)nickel(0)-Komplexe mit Tetrafluorethen unter C-C-Verknüpfung zu Bis(phosphan)nickelaoctafluorocyclopentanen¹⁹⁾, ohne das die mögliche Zwischenstufe der Bis(phosphan)(η²-tetrafluorethen)nickel(0)-Komplexe bisher isoliert werden konnte.



Die Bildung von Metallacyclen wird im übrigen auch bei der Umsetzung von Nickel(0)-Komplexen mit gespannten Olefinen wie Norbornadien²⁰⁻²¹⁾, Allen²²⁾, 2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien²³⁾, 3,3-Dimethylcyclopropen^{20,24-25)} oder Methylcyclopropan^{24,26)} beobachtet.



Durch Umsetzung von Ethen-Nickel(0)-Komplexen mit Alkinen wie Tolan oder But-2-in gelangt man zu Bis(triphenylphosphan)(diphenylacetylen)nickel(0) bzw. dem analogen But-2-in-Komplex⁷⁾. Als schwieriger erwies sich die Synthese von Acetylen-Komplexen des Nickel(0), da die Polymerisation des C_2H_2 in Gegenwart von Ni(0) oftmals sehr rasch verläuft und π -komplezierte Zwischenstufen nicht isoliert werden können. Erst in jüngster Zeit konnten in unserer Arbeitsgruppe bei tiefen Temperaturen phosphanstabilisierte Ethin-Nickel(0)-Komplexe wie z. B. $(PPh_3)_2Ni(C_2H_2)^{27)}$, $(PMe_3)_2Ni(C_2H_2)^{28)}$ und $(dippe)Ni(C_2H_2)^{29-30)}$ sowie ein- und zweikernige Butadiin-Nickel(0)-Komplexe²⁹⁻³⁰⁾ hergestellt werden, die auch durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert sind.

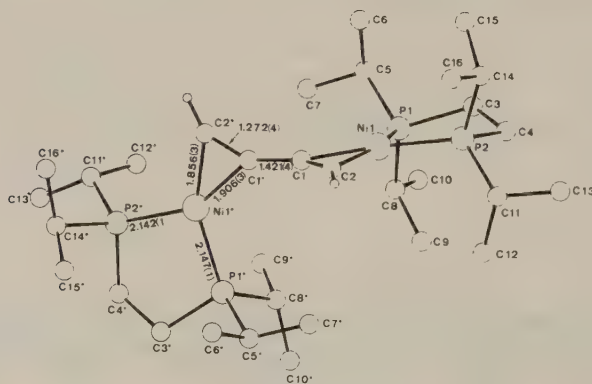
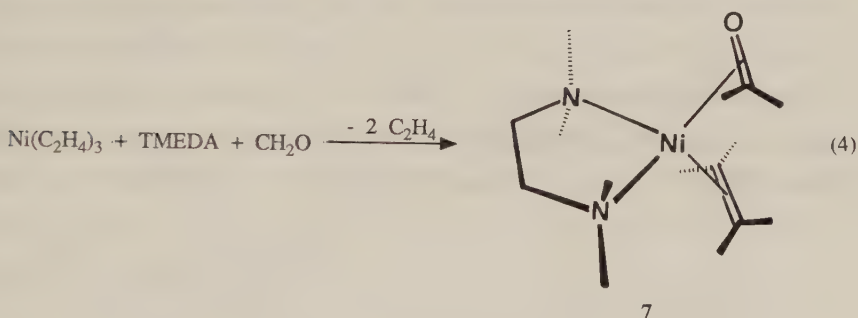


Abb. 2: Röntgenstruktur von $[(iPr_2PC_2H_4P^iPr_2)Ni]_2(\mu-\eta^2, \eta^2-HC \equiv CC \equiv CH)$

Durch Umsetzung von Alken-Nickel(0)-Komplexen mit Heteroalkenen konnten sowohl Imin- als auch Keton- und Aldehyd-Komplexe dargestellt werden. Auch hier zeigte sich, daß sowohl Phosphane als auch Amine als Gegenliganden deren Komplexierung an Nickel(0) begünstigen. Ausgehend von $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$ gelang die Synthese von Komplexen mit Benzophenon, Benzaldehyd und Propionaldehyd³¹⁾. Eine vergleichbare Stabilität weisen die aus $Ni(CDT)$ oder $Ni(COD)_2$ herstellbaren Komplexe $(TMEDA)Ni(Ph_2C=O)$ ³²⁾ und $(TMEDA)Ni(PhCHO)$ ³³⁾ auf. Der erste Formaldehyd-Komplex des Nickel(0), $(TMEDA)Ni(C_2H_4)(CH_2O)$ (7), konnte bei der Umsetzung von $Ni(C_2H_4)_3$ mit TMEDA und Paraformaldehyd hergestellt werden¹⁴⁾. Bemerkenswert ist, daß in 7 neben dem zweizähligen Amin-Liganden erstmals 2 unterschiedliche π -Liganden an $Ni(0)$ komplexiert sind.



Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Komplexierung des Formaldehyd an Nickel(0) systematisch zu studieren, da Formaldehyd-Nickel(0)-Komplexe u. a. als Zwischenstufen der katalytischen Hydrierung des CO zu Kohlenwasserstoffen diskutiert werden (vergl. II.2.). In diesem Zusammenhang sollten auch Phosphane als Gegenliganden am Nickel(0) untersucht werden, zumal ab initio MO-Berechnungen des hypothetischen Komplexes " $(PH_3)_2Ni(CH_2O)$ " für eine "side-on"-Koordination des Formaldehyd ein absolutes Energieminimum zeigten³⁴⁾. Es war jedoch zu berücksichtigen, daß die Umsetzung von Bis(tri-

phenylphosphan)(ethen)nickel(0) mit Formaldehyd ausschließlich $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ lieferte¹⁴⁾. Insbesondere war die Frage von Interesse, inwieweit die Komplexierung des Formaldehyd einen Einfluß auf seine chemischen Eigenschaften aufweist. Außerdem sollte überprüft werden, ob der komplex gebundene Formaldehyd mit anderen ungesättigten Verbindungen wie Alkenen oder Alkinen unter C-C-Verknüpfung reagiert.

Eine zusätzliche Aufgabe bestand darin, π -Komplexe des sehr elektronenarmen Alkens Tetrafluorethen herzustellen. Dieser Komplexotyp wird von Stone et al. als Zwischenstufe bei der Synthese der Bis(phosphan)nickelaoctafluorocyclopentane postuliert¹⁹⁾. In diesem Zusammenhang war zu erwarten, daß Amine geeignete Gegenliganden für das elektronenarme Olefin sein könnten. Weiterhin sollte überprüft werden, ob phosphanstabilisierte π -Komplexe isolierbar sind und inwieweit sich die chemischen Eigenschaften derartiger Tetrafluorethen-Komplexe durch die unterschiedlichen Ligandeneigenschaften der Phosphane ändern. Darüberhinaus galt zu klären, ob C-C-Verknüpfungen des koordinierten Tetrafluorethens mit anderen ungesättigten Verbindungen wie Alkenen oder Alkinen möglich sind.

II. Formaldehyd

II.1 Allgemeines

Formaldehyd wurde 1859 von A. M. Butlerov bei der Hydrolyse von Methylenacetat gefunden³⁵⁾ und als solcher 1868 von A. W. Hofmann eindeutig bei der Oxidation von MeOH an einem Pt-Katalysator identifiziert³⁶⁾.

Heutzutage gehört Formaldehyd, dessen Produktion sich 1982 allein in der Bundesrepublik Deutschland auf 490.000 t belief³⁷⁾, zu den drei wichtigsten Zwischenprodukten der organischen Chemie. Die Produktion basiert auf der Oxidation von Methanol³⁸⁻³⁹⁾ an Silber-⁴⁰⁻⁴¹⁾ oder Eisen-Molybdän-Katalysatoren⁴²⁾. Die Hauptmenge der Formaldehydproduktion wird zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd- sowie Harnstoff-Formaldehyd-Harzen verwendet³⁷⁾.

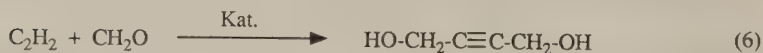
Die Reaktionsvielfalt des Formaldehyd ist schon lange bekannt.

Während mit Ammoniak 1,3,5,7-Tetraazatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan (Hexamethyltertramin, Urotropin) gebildet wird⁴³⁾, kann mit Anilin der Heterocyclus Hexahydro-1,3,5-triphenyl-1,3,5-triazin synthetisiert werden⁴⁴⁾.

Das große synthetische Potential des Formaldehyd liegt in der C-C-Verknüpfung.

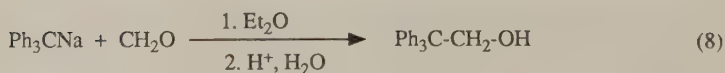
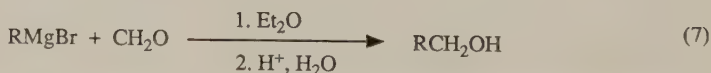
Die Mannich-Reaktion von Ketonen mit sekundären Aminen und Formaldehyd führt zu β -Dialkylaminoketonen⁴⁵⁾. Alkene werden bei der Reaktion von CH-aktivierten Verbindungen mit CH_2O (Aldol-Reaktion)⁴⁶⁾ gebildet. Mehrwertige Alkohole wie Pentaerythrit, die bei der Synthese von Polyestern eingesetzt werden³⁷⁾, erhält man durch aldolartige Reaktion von Acetaldehyd mit Formaldehyd⁴⁷⁾. Ethylen kann mit Hilfe von Formaldehyd bei der Prins-Reaktion hydroxymethyliert werden⁴⁸⁾ (Gl. 5). Primäre oder sekundäre Amine lassen sich nach Eschweiler und Clark bei der Reaktion mit Formaldehyd und Ameisensäure methylieren⁴⁹⁾. Die Synthese von β -Hydroxyestern ist das Ziel der Reaktion von α -Halogenoestern bei Anwesenheit von CH_2O und Zink (Reformatskii Reaktion)⁵⁰⁾. Der

"Repe-Alkohol" But-2-in-1,4-diol kann durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen an Kupferacetylid-Katalysatoren gewonnen werden⁵¹⁾ (Gl. 6). Er dient zur Synthese von THF und anderen Heterocyclen; als Diol-Komponente findet er bei der Herstellung von Polyestern Verwendung³⁷⁾.



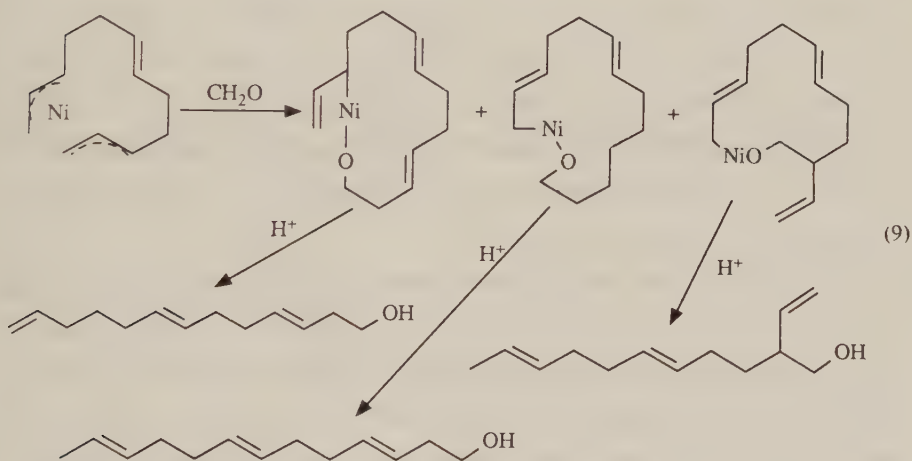
Während bei der Blanc-Reaktion Aromaten chlormethyliert werden⁵²⁾, entstehen bei der Umsetzung mit Phenolen α - und γ -Hydroxymethylphenole⁵³⁾, die zu den für die Lackindustrie wichtigen Phenolharzen polymerisiert werden können⁵⁴⁾.

Metallorganische Reaktionen des Formaldehyd sind ebenfalls seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt. Alkyl- und Arylmagnesiumverbindungen können nach Grignard mit Hilfe von Trioxan, dem cyclischen Trimeren des Formaldehyd, hydroxymethyliert werden⁵⁵⁾ (Gl. 7). Wesentlich bessere Ausbeuten erhielt K. Ziegler bei der Umsetzung mit Formaldehyd-Gas⁵⁶⁾. Dieser Reaktionstyp blieb aber nicht auf die Benutzung von magnesiumorganischen Verbindungen beschränkt. Ausgehend von Triphenylmethylnatrium kann in einfacher Synthese 2.2.2-Triphenylethanol hergestellt werden⁵⁷⁾ (Gl. 8).



Der Einschub des Formaldehyd in die Metall-C-Bindung ist auch bei Übergangsmetall-Verbindungen beschrieben. So reagiert Arylkupfer mit Triphenylphosphan bei Anwesenheit von Paraformaldehyd zu $(\text{Ph}_3\text{P})_n\text{Cu-OCH}_2\text{Ar}^{58)}$. Eine vergleichbare Reaktion wurde auch bei Zirkon⁵⁹⁾, Thorium⁶⁰⁾ und Nickelalkyl-Verbindungen⁶¹⁾ beobachtet.

$(\eta^3, \eta^3, \eta^2\text{-Dodecatriendiyl})\text{nickel(II)}^{62)}$, eine Zwischenstufe der nickelkatalysierten Cyclotrimerisation von Butadien zu tr, tr, tr-CDT, reagiert mit einer stöchiometrischen Menge Paraformaldehyd unter C-C-Verknüpfung zu drei strukturisomeren Nickelalkoholaten, die bei der protolytischen Aufarbeitung Trideca-1,6,10-trien-13-ol, Trideca-2,6,10-trien-13-ol und 10-Ethenylundeca-1,6-dien-11-ol liefern⁶³⁾ (Gl. 9).



Da in den letzten Jahren ein besonderes Interesse der Synthese von Übergangsmetall- π -Komplexen des Formaldehyd galt, soll hierauf im folgenden gesondert eingegangen werden.

II.2. Übergangsmetall- π -Komplexe des Formaldehyds

Mitte der 20er Jahre fanden F. Fischer und H. Tropsch die bei Normaldruck verlaufende Hydrierung von CO zu Kohlenwasserstoffen⁶⁴⁾. Dabei erwiesen sich Cobalt⁶⁵⁻⁶⁶⁾ und Nickel⁶⁷⁾ mit Beimengungen von ThO₂, MnO und Al₂O₃ auf Kieselgur als die effektivsten Katalysatoren.

Trotz der großen Bedeutung dieser Reaktion konnte der Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese bis heute nicht eindeutig geklärt werden.

Fischer und Tropsch hatten bereits in einer ihrer ersten Veröffentlichung die CO-Hydrierung als "Polymerisation von Methylen-Gruppen" angesehen und Oberflächen-Carbid-Spezies als unmittelbare Vorläufer der CH₂-Gruppen formuliert⁶⁴⁾. Seit der Entdeckung und Charakterisierung von Übergangsmetall-Methylen-Komplexen hat die "Carbid-Methylen"-Theorie wieder an Aktualität gewonnen⁶⁸⁾.

Storch und Anderson^{66,69)} postulierten die Hydrierung von Metallcarbonylen zu Hydroxycarbenzwischenstufen, die ihrerseits unter Abspaltung von H₂O und Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen polymerisieren.

H. Pichler, der mit F. Fischer die Mitteldruck-Hydrierung fand⁷⁰⁾ und auf dem Gebiet der Isosynthese⁷¹⁾ (Hochdruck-Hydrierung von CO an RuO₂-Katalysatoren) arbeitete, formulierte die Produktbildung durch mehrfache CO-Insertion in eine Metall-Hydrid- respektive Metall-Alkyl-Bindung mit anschließender Hydrierung⁷²⁾.

Durch Übertragung von Reaktions-Einzelschritten der Katalyse auf bekannte Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen schlugen G. Henrici-Olivé und S. Olivé 1976 einen eigenen Mechanismus vor⁷³⁾, der in Schema 1 dargestellt ist. Erhärtet wird dieser Mechanismus, der auch von vielen anderen Arbeitskreisen bevorzugt wird⁷⁴⁾, durch den IR-⁷⁵⁾ und massenspektroskopischen⁷⁶⁾ Nachweis von CH₂O sowie durch Absorptionsmessungen⁷⁷⁾ bei der Hydrierung von CO an MgO sowie Co- oder Fe-Fischer-Tropsch-Katalysatoren.

Zentralatom-Formaldehyd weder durch das klassische Dewar-Chatt-Duncanson Modell⁸³⁾ noch durch die Ausbildung einer Metallaoxiran-Struktur⁸⁴⁾ zu erklären ist. Der Anstieg der Formaldehyd-Population um 0,47 Elektronen deutet eher auf eine alleinige Wechselwirkung besetzter d-Orbitale des Eisen-Zentralatoms mit dem unbesetzten π^* -Orbital des Liganden hin. Für die von Berke et al. synthetisierten $\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$ (11)⁸⁰⁾ und $\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$ (12)⁸¹⁾ sowie $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$ (13)⁸¹⁾ liegen dagegen noch keine theoretischen Berechnungen vor. Die Reaktion von $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit monomerem Formaldehyd führt zu einer Lösung von $(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{O})$ (14)⁸⁵⁾, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Die Addition von CH_2O an Cp_2V liefert $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{O})$ (15)⁸⁶⁾. Durch Verdrängung des Stilbens mit Paraformaldehyd ließ sich $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{PhCH}=\text{CHPh})$ in $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_2\text{O})$ (16)^{87,88)} überführen.

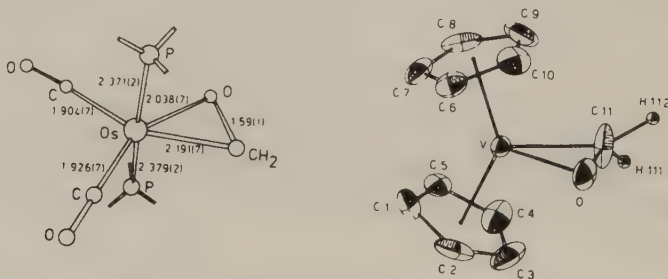


Abb. 3: Röntgenstrukturen von 8 und 15

2) Oxidation von Carben-Komplexen

Als sehr spezielle Darstellungsweise eines Formaldehyd-Komplexes ist die Oxidation des Carben-Komplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(=\text{CH}_2)]^+ \text{PF}_6^-$ mit PhIO anzusehen, die in glatter Reaktion zu $[\text{CpRe}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{O})]^+ \text{PF}_6^-$ (17) führt⁸⁹⁾.

3) Dehydrierung von Methanol

Den nicht näher charakterisierten Formaldehyd-Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}_2(\text{CH}_2\text{O})$ (18)⁹⁰⁾ haben Wilkinson et al. durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}$ mit MeOH in Gegenwart einer Base erhalten. Dagegen kann der Wolfram-Formaldehyd-Komplex $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{WH}_2(\text{CH}_2\text{O})$ (19)⁹¹⁾ aus $(\text{Me}_3\text{P})_4\text{WH}(\eta^2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2)$ und Methanol in guten

Ausbeuten erhalten werden. Mit Ethen kann **19** in den Oxametallacyclopentan-Komplex $\text{W}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{PMe}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ überführt werden⁹²⁾. Durch Reaktion des Carben-Komplexes $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(\text{H})(=\text{CH}_2)$ mit MeOH konnten Bercaw et al. $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(\text{H})(\text{CH}_2\text{O})$ (**20**)⁹³⁾ herstellen.

4) Reaktion von Metallhydriden mit CO

Durch Reaktion von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit CO erhielten Floriani et al. $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\text{CH}_2\text{O})$ (**21**)⁹⁴⁾, für das eine später durchgeführte Röntgenstrukturanalyse einen zweikernigen Aufbau mit über den Carbonyl-Sauerstoff verbrückten Metallzentren auswies⁹⁵⁾. Durch Austausch des Chlorid-Ions gegen Aryl-Gruppen konnten analoge Verbindungen hergestellt werden⁹⁶⁾. Unter CO-Druck (150 atm) kann polymeres Cp_2ZrH_2 in geringen Ausbeuten in den trimeren Zirkon-Komplex $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{O})]_3$ (**22**) überführt werden⁹⁷⁾. Auch bei diesem Komplex zeigt die Röntgenstrukturanalyse, daß der Formaldehyd η^2 an ein Metallzentrum und über den Sauerstoff μ an ein zweites Zentrum koordiniert ist.

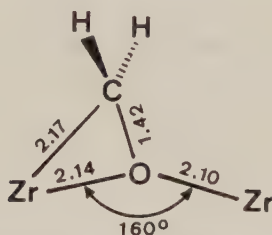


Abb. 4: Typisches Bindungselement in zweikernigen Cp_2Zr -Formaldehyd-Komplexen

Eine Koordination an drei Metallatome besitzt der Formaldehyd in dem Komplex $[\text{NEt}_4]^+_2[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_9]^{2-}$ (**23**)⁹⁸⁾, der aus $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{10}]^-$ und $\text{Li}[\text{HB}(\text{sek-Bu})_3]$ zugänglich ist.

In Tab. I sind die analytischen Daten bekannter Übergangsmetall-Formaldehyd-Komplexe aufgeführt.

Tab. 1: Übergangsmetall-Formaldehyd-Komplexe

Name	$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{CH}_2\text{O})^{\text{a)}$	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta(\text{CH}_2\text{O})^{\text{a)}$	IR $\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{b)}$	X-Ray $d(\text{CH}_2\text{O})[\text{\AA}]$
monomerer Formaldehyd				
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Os}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	9.60 ⁸⁷⁾	197 ⁹⁹⁾	1746 ¹⁰⁰⁾	1.21 ¹⁰¹⁾
$[(\text{MeO})_3\text{P}]_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	2.56		1017	1.59
$(\text{Et}_3\text{P})_2\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	4.75	73.7	1220	1.32
$\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	3.99		1215	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	3.02		1220	
$\text{Cp}^*\text{Re}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	3.44		1218	
$\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_2\text{O})$	3.40		1272	
$\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{O})$			1160	1.35
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CH}_2\text{O})$	3.03	44.9	1155	1.36
$[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_2\text{O})]^+\text{PF}_6^-$	4.93, 4.38	60.6	1000	1.37
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RuH}_2(\text{CH}_2\text{O})$			1632	
$(\text{Me}_3\text{P})_4\text{WH}_2(\text{CH}_2\text{O})$	3.05	56.1		
$(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2(\text{CH}_2\text{O})$	2.83	72.4		
$[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_2\text{O})]_3$	2.70	69.2	1015	1.43
$[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{O})(\text{CO})_9]^{2-} [\text{NEt}_4]_2$	5.75	52.5		1.41-1.45
				1.47

a) chemische Verschiebung in [ppm]; b) in $[\text{cm}^{-1}]$

III. Nickel(0)-Formaldehyd-Ethen-Komplexe

Die Synthese der ersten Ni(0)-Formaldehyd-Komplexe gelang 1986 durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (3) mit Paraformaldehyd und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA). Die orangefarbenen Komplexe $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7) und $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ können in 35%-iger Ausbeute hergestellt werden¹⁴⁾. Die chemische Charakterisierung von 7 durch Umsetzung mit CO, COD und COT zeigte, daß sowohl das Ethen als auch der Formaldehyd komplexiert sind. Die spektroskopischen Befunde (IR- sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie) sind mit einer pseudo-tetraedrischen Komplexgeometrie des Amin- sowie der zwei π -Liganden vereinbar. Die Kristallstrukturanalyse wird in Kapitel III.2. behandelt.

Auf die Umsetzung von 7 mit CO_2 zu $(\text{TMEDA})\text{Ni}(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-)$ und mit PMe_3 zu $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ wird in den Kapiteln VI.1 und VII.3 näher eingegangen.

Es galt nun als erstes zu prüfen, ob auch andere zweizählige Amine Formaldehyd-Ethen-Komplexe des Nickels stabilisieren. Mit diesem Ziel setzte ich zunächst N,N,N',N'-Tetraethylethyldiamin (TEEDA) mit einer etherischen Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und Paraformaldehyd um. Selbst bei Variation der Reaktionstemperatur und -dauer werden jedoch nur die Edukte zurückgewonnen. Demnach ist ein $(\text{TEEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ auf diesem Wege nicht herstellbar. Dies könnte auf die sterisch anspruchsvolleren Alkylgruppen an den Stickstoffatomen des Aminliganden zurückgeführt werden.

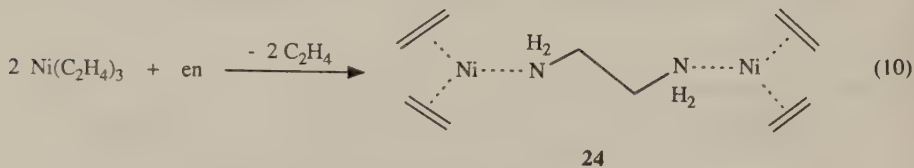
Um dies zu überprüfen, wurde Ethyldiamin (en) eingesetzt. Aufgrund der im Vergleich zu TMEDA schwächeren Donoreigenschaften sollte en ein geeigneterer Ligand sein, die Stabilität des Systems Nickel(0)/Ethen/Formaldehyd zu erhöhen.

Jedoch wird schon bei der Zugabe von en zu einer Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ die Bildung eines Niederschlages beobachtet.

III.1. Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit Ethylendiamin (en)

Wird eine hellgelbe, etherische Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ bei -30°C mit Ethylendiamin (en) versetzt, färbt sich die Lösung intensiv gelb und es fällt sofort ein gleichfarbiger Niederschlag aus. $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-en})$ (**24**) kann analysenrein in 95%-iger Ausbeute isoliert werden.

In **24** sind ähnlich wie in dem von Kaschube⁹⁻¹⁰⁾ gefundenen Komplex $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 4 pro Zentralatom 2 π -gebundene Ethylen-Liganden neben einem Amin-Liganden koordiniert. Auch ein dimerer Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan})$ ist schon bekannt⁹⁾.



24 ist in THF und Toluol wenig und in Pentan und Ether nicht löslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 0°C unter Abscheidung von metallischem Nickel und nahezu quantitativer Freisetzung des komplexgebundenen Ethen.

Im IR-Spektrum (KBr, -45°C) kann die starke Bande bei 1200 cm^{-1} einer δ -Schwingung des komplexierten Ethens zugeordnet werden.

In den $200 \text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ - und $75.5 \text{ MHz } ^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren einer Lösung von **24** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ wurden bei -80°C neben den Ethylendiamin-Resonanzen ($\delta_{\text{H}} = 3.80 \text{ ppm}$ (NH_2) und 2.82 ppm (NCH_2); $\delta_{\text{C}} = 49.1 \text{ ppm}$) für die Ethen-Liganden jeweils Singulets bei $\delta_{\text{H}} = 2.33 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{C}} = 51.4 \text{ ppm}$ gefunden. Da die Signale der π -Liganden keine Verbreiterung zeigten, kann auf eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation des C_2H_4 um die Bindungsachse zum Nickel geschlossen werden.

Setzt man eine gelbe Lösung von **24** in THF bei -30°C mit en und Paraformaldehyd um, färbt sich der Ansatz zwar orange, jedoch gelingt es nicht, einen Komplex von nicht umgesetztem Formaldehyd abzutrennen.

In einem weiteren Versuch sollte geklärt werden, ob auch ein nicht chelatisierender Amin-Ligand in der Lage ist, das System Nickel(0)/Formaldehyd/Ethen zu stabilisieren. Zu diesem Zweck bot sich das tertiäre Amin 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) an, da andere Ni(π -Ligand)₂-Komplexe wie **4** durch 1-Azabicyclo[2.2.2]octan gut stabilisiert werden. Zuvor jedoch soll die Kristallstruktur des (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**) erläutert werden.

III.2. Kristallstruktur von (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**)

(TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**) wurde aus Ether bei -30°C bis -78°C umkristallisiert. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 5 wiedergegeben. In der Tabelle 2 und Tabelle 3 sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgelistet.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungsabstände in (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**) in Å, Standardabweichungen in ()

Ni - N1	2.144(1)	Ni - C2	1.935(2)
Ni - N2	2.167(2)	Ni - C3	1.973(2)
Ni - O	1.966(1)	C2 - C3	1.400(3)
Ni - C1	1.935(2)	Ni - D1	1.837
C1 - O	1.311(3)	Ni - D2	1.849

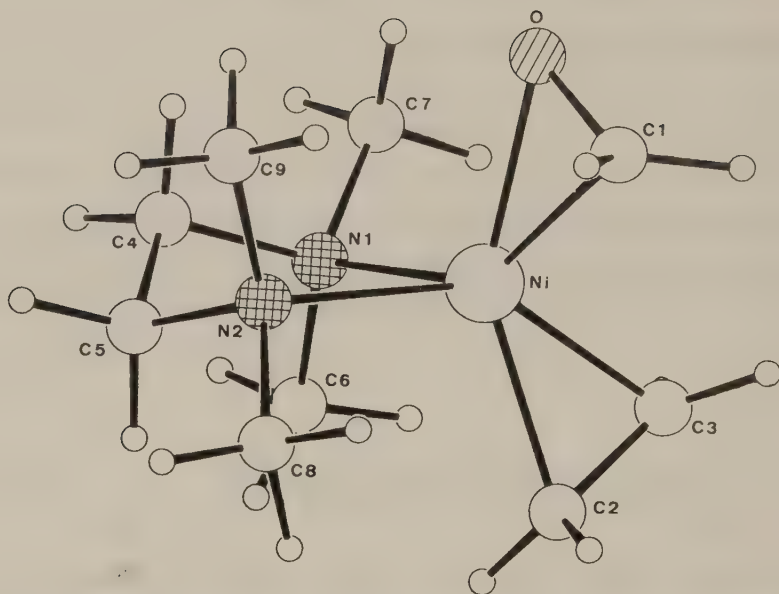


Abb. 5: Kristallstruktur von (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (7)

Tab. 3: Ausgewählte Winkel von 7 in °

D1 - Ni - D2	121.2	Ni,C1,O/Ni,C2,C3	82.8
D1 - Ni - N1	121.9	Ni,C1,O/Ni,N1,N2	84.2
D1 - Ni - N2	98.9	Ni,C2,C3/Ni,N1,N2	77.9
D2 - Ni - N1	102.2		
D2 - Ni - N2	123.8		

Die Kristallstrukturanalyse von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7) belegt eine pseudo tetraedrische Koordination der Nickel-Atome, wobei der Mittelpunkt der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des side-on gebundenen Formaldehyds, D1, der Mittelpunkt der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung des koordinierten Ethens, D2, sowie die Stickstoffatome des TMEDA-Liganden die Koordinationsgeometrie definieren. Die Interplanarwinkel betragen 82.8° für die Ebenen $\text{Ni}, \text{C1}, \text{O}/\text{Ni}, \text{C2}, \text{C3}$, 84.2° für die Ebenen $\text{Ni}, \text{C1}, \text{O}/\text{Ni}, \text{N1}, \text{N2}$ sowie 77.9° für die Ebenen $\text{Ni}, \text{C2}, \text{C3}/\text{Ni}, \text{N1}, \text{N2}$. Auch die Winkel π -Ligand - Nickel - Aminstickstoff zeigen die Verzerrung des Tetraeders.

Die Ni-N-Abstände liegen mit $2.144(1) \text{ \AA}$ und $2.167(2) \text{ \AA}$ in den für tetraedrische $(\text{TMEDA})\text{Ni}$ -Komplexe bekannten Bereichen, die beispielsweise bei $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{AME})_2$ (-6) $2.139(3) \text{ \AA}$ und $2.152(3) \text{ \AA}$ betragen⁹⁾.

Die Ni-C-Abstände zum Ethen-Liganden und die Aufweitung der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung entsprechen den Werten, die auch bei trigonal planaren Komplexen wie $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]^+[\text{CH}_3-\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^-$ ¹⁰²⁾ [$\text{Ni}-\text{C}$: $2.00, 1.98 \text{ \AA}$; $\text{C}=\text{C}$: $1.38 \text{ \AA}$] und $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (6) [$\text{Ni}-\text{C}$: $1.987(3), 1.999(3) \text{ \AA}$; $\text{C}=\text{C}$: $1.38 \text{ \AA}$ ¹⁰⁾] gefunden wurden.

Von besonderem Interesse sind die Bindungsabstände des komplexierten Formaldehyds. Mit $1.935(2) \text{ \AA}$ für den Ni-C-Abstand wird ein Wert gefunden, der vergleichbar ist mit dem Ni-C-Abstand in $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$ ($\text{Ni}-\text{C}$: $1.941(5) \text{ \AA}$)³²⁾. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Ni-O-Abstand mit $1.966(1) \text{ \AA}$ länger ist als der zugehörige Ni-C-Abstand. Der Ni-O-Abstand in $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{O})$ ist dagegen mit $1.842 \text{ \AA}$ um nahezu $0.1 \text{ \AA}$ kleiner als der Ni-C-Abstand. Diese Verlängerung des Metall-O-Abstandes ist bei den bisher bekannten η^2 -Formaldehyd-Komplexen anderer Metalle nicht beobachtet worden. Als Ursache kann eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen Formaldehyd-Sauerstoff und Wasserstoffatomen der Methylgruppen benachbarter TMEDA-Liganden ($\text{O} \cdots \text{H}$: $2.65 - 2.80 \text{ \AA}$) nicht ausgeschlossen werden.

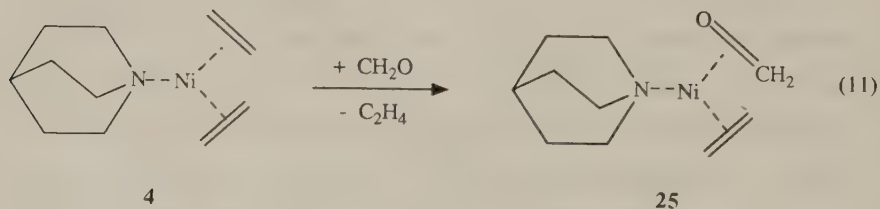
Die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung des komplexierten Formaldehyds ist mit $1.311(3) \text{ \AA}$ deutlich gegenüber der von freiem Formaldehyd ($1.209 \text{ \AA}$ ¹⁰¹⁾) aufgeweitet, während ein C-O-Einfach-

bindungsabstand 1.42 Å beträgt¹⁰³⁾. Die Bindungslänge ist aber mit dem im Fe(O)-Formaldehyd-Komplex **9** gefundenen Wert vergleichbar (siehe Tab.1).

Aufgrund der C=O-Bindungslänge ist die Koordination des Formaldehyd als η^2 -Komplexierung zu beschreiben, da der C=O-Bindungsabstand für eine Metallaoxiran-Struktur, wie sie in Re(II)- oder Mo(II)-Komplexen gefunden wurde, zu gering ist. Die C=O-Aufweitung deutet jedoch auf eine partielle Umhybridisierung des Kohlenstoffs von sp^2 nach sp^3 hin.

III.3. Synthese von (1-Azabicyclo[2.2.2]octan)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**25**)

Tris(ethen)nickel(0) (**3**) reagiert in Ether mit 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) und Paraformaldehyd innerhalb von 7 d bei -30°C zu einer orangefarbenen Suspension, aus der sich nach Filtration von nicht umgesetzten Formaldehyd und Zugabe von Pentan über Nacht bei -78°C in 20%-iger Ausbeute orangefarbene Kristalle von (C₇H₁₃N)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**25**) abscheiden. Die Umsetzung von (C₇H₁₃N)Ni(C₂H₄)₂ (**4**) mit Paraformaldehyd führt unter gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu **25**, so daß (C₇H₁₃N)Ni(C₂H₄)₂ bei der erstgenannten Umsetzung eine Zwischenstufe darstellt.



25 ist empfindlich gegenüber Sauerstoff. Oberhalb -10°C zersetzen sich die Festsubstanz sowie eine Lösung in THF unter Abscheidung von elementarem Nickel. **25** ist damit thermisch stabiler als (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**). **25** ist in Pentan wenig, in Ether gut und in THF und Toluol sehr gut löslich.

III.4. Spektroskopische Charakterisierung von $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)(CH_2O)$ (**25**)

Im IR-Spektrum von $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)(CH_2O)$ (**25**) läßt eine starke Bande bei 1500 cm^{-1} auf komplexiertes Ethen schließen. Wie ein Vergleich dieser Bandenlage mit der von freiem Ethen ($\nu_{C=C} = 1623\text{ cm}^{-1}$) zeigt, ist die $C=C$ -Schwingung des Ethen durch die Komplexierung zu tieferen Wellenzahlen verschoben, wie dies auch im Falle des $(Chinuclidin)Ni(C_2H_4)_2$ (**7**) ($\nu_{C=C} = 1480\text{ cm}^{-1}$) beobachtet wurde.

Die Bande bei 1600 cm^{-1} im IR-Spektrum von **25** läßt sich dem komplexierten Formaldehyd zuordnen. Die Lage der $C=O$ -Valenzschwingung deutet damit wie auch im Falle des $(TMEDA)Ni(C_2H_4)(CH_2O)$ auf eine side-on Koordination des Formaldehyd hin.

Die weitere Charakterisierung erfolgte mittels 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Im $400\text{ MHz } ^1H$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **25** in $[D_8]THF$ erkennt man bei $-80^\circ C$ neben den Signalen für das komplexierte Chinuclidin ($\delta = 1.65, 1.80$ und 3.22 ppm) ein Singulett bei $\delta = 2.41\text{ ppm}$, das dem komplexierten Ethen zugeordnet werden kann. Die Protonen des Formaldehyd-Liganden liefern ein Signal bei $\delta = 5.10\text{ ppm}$. Da auch bei $-100^\circ C$ weder eine Verbreiterung noch eine Aufspaltung der Signale der π -Liganden gefunden wird, rotieren offenbar sowohl das Ethen als auch der Formaldehyd im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnell um ihre Bindungsachsen zum Nickel.

Im $75.5\text{ MHz } ^{13}C$ -NMR-Spektrum von **25** finden sich neben den Signalen des Chinuclidin ($\delta = 21.15\text{ (d)}, 26.86\text{ (t)}$ und $51.80\text{ (t)}\text{ ppm}$) je eine Resonanz bei $\delta = 55.09\text{ ppm}$ (t, $^1J_{CH} = 156\text{ Hz}$) für den schnell rotierenden Ethen-Liganden sowie bei $\delta = 93.20\text{ ppm}$ (t, $^1J_{CH} = 171\text{ Hz}$) für den Formaldehyd-Liganden.

Es ist auffallend, daß sowohl im ^1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum des trigonal planaren **25** die Signale für Ethen und Formaldehyd im Vergleich zum tetraedrischen $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ nach tieferem Feld verschoben sind (siehe Tab. 4). Dies ist auf das Fehlen eines zweiten ladungsübertragenden N-Donor-Liganden zurückzuführen. Aus diesem Grunde ist auch die $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstante des Formaldehyd-Liganden in **25** gegenüber der von freiem Formaldehyd ($^1\text{J}(\text{CH}) = 172 \text{ Hz}^{99}$) nur minimal verkleinert, während sie in **7** 163 Hz beträgt.

Tab. 4: Vergleich der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{Chinuclidin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**25**), $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**7**) und $(\text{Chinuclidin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) bei -80°C ; chemische Verschiebungen in ppm.

	25	7	4
$\delta_{\text{H}} (\text{C}_2\text{H}_4)$	2.41	1.92	2.95
$\delta_{\text{C}} (\text{C}_2\text{H}_4)$	55.09	41.20	55.71
$\delta_{\text{H}} (\text{CH}_2\text{O})$	5.10	4.45	
$\delta_{\text{C}} (\text{CH}_2\text{O})$	93.20	82.86	
$\delta_{\text{H}} (\text{Chinuclidin})$	1.65		1.00
	1.80		1.28
	3.22		2.77

Durch Vergleich der ^1H -NMR-Signale von **25** mit denen von $(\text{Chinuclidin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (**4**) sollte man Rückschlüsse auf die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Formaldehyd-Liganden ableiten können. Es ist aber ausschließlich festzustellen, daß bei anzunehmender

ähnlicher trigonal-planarer Komplexgeometrie und gleicher Meßtemperatur der Ethen-Ligand in **25** stärker abgeschirmt ist und der Amin-Ligand stärker entschirmt ist als in **4** (vergleiche Tab. 4).

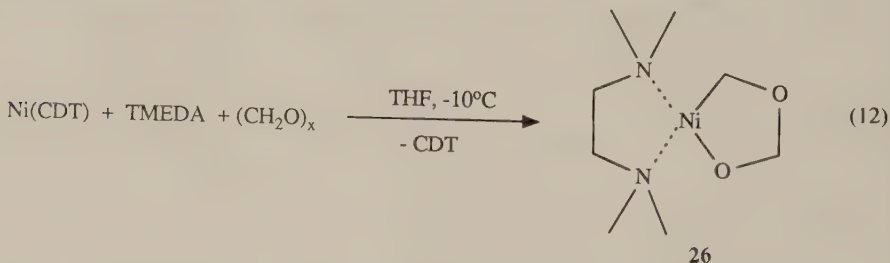
Die Tatsache, daß der Komplex $(\text{Chinuclidin})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (Zersetzungstemperatur: -10°C) thermisch stabiler ist als der entsprechende Bis(ethen)-Komplex **4** (Zersetzungstemperatur: $-30^\circ\text{C}^{9)}$, läßt sich auf die besseren Akzeptoreigenschaften des Formaldehyd-Liganden¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁾ gegenüber denen des Ethen-Liganden zurückführen.

IV. Nickela-2,4-dioxolan-Komplexe

Nachdem im vorigen Kapitel gezeigt werden konnte, daß sich bei der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ (3) mit Aminliganden und Paraformaldehyd Nickel(0)-Formaldehyd-Ethen-Komplexe bilden, stellte sich die Frage, ob auch ein "(TMEDA)Ni(CH₂O)" stabil ist. Da eine Reaktion von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit Formaldehyd und TMEDA nicht beobachtet werden konnte, bot es sich an, von Ni(CDT) auszugehen, da dieses mit anderen Aldehyden und Ketonen ebenfalls aminstabilisierte Ni(0)-Komplexe liefert (siehe S. 4).

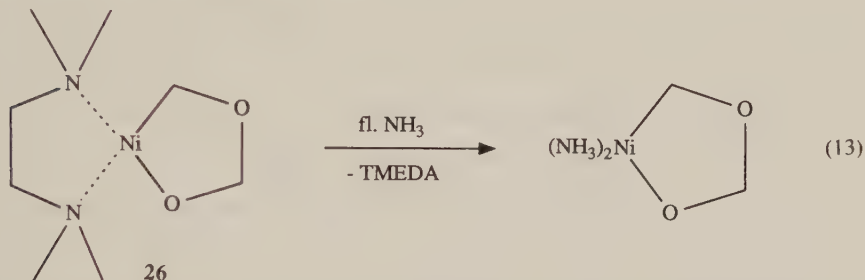
IV.1. Synthese von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26)

Ni(CDT) reagiert mit TMEDA und Paraformaldehyd in THF bei -10°C innerhalb von 10 d zu einer lindgrünen Lösung, aus der nach Filtration von nicht umgesetztem Paraformaldehyd und Einengen des Lösungsmittels ein lindgrüner Niederschlag von (TMEDA)Ni(CH₂-O-CH₂-O) (26) in 80%iger Ausbeute isoliert werden kann.



Setzt man dagegen Ni(CDT), PMDTA und Paraformaldehyd in der gleichen Weise um, kann man nur ein grün-braunes Öl isolieren, das sich selbst durch mehrfaches Umkristallisieren nicht weiter reinigen läßt. Auch bei einer gleichartigen Umsetzung mit den Aminen Ethylendiamin oder TEEDA kann die Bildung grüner Produkte beobachtet werden. Jedoch gelingt es nicht, diese von nicht umgesetztem Paraformaldehyd abzutrennen.

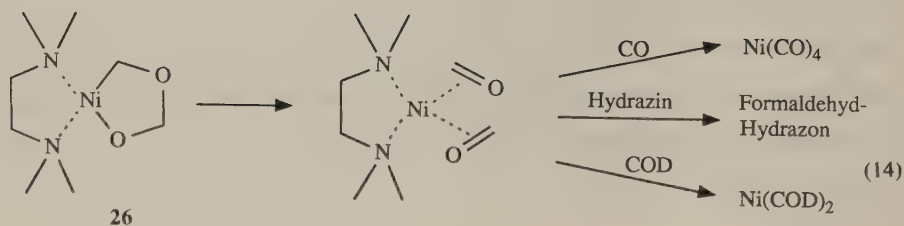
26 ist empfindlich gegen Sauerstoff. Der Komplex zersetzt sich langsam oberhalb -5°C , kann aber kurzfristig bei Raumtemp. gehandhabt werden. Die Substanz ist in THF, Aceton, Methanol und Methanol/ H_2O wenig löslich und in Ether und Pentan unlöslich. Versucht man, **26** in fl. NH_3 im Temperaturbereich zwischen -40°C und -78°C umzukristallisieren, bildet sich unter Ligandenaustausch $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26A**), das in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.



Die chemische Charakterisierung erfolgte durch Umsetzung von **26** mit CO, COD, 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Trimethylphosphit sowie H_2 und Ethin.

Eine Lösung von **26** in THF reagiert bei -60°C mit 4 Äquivalenten CO pro Nickel zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$, das IR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachgewiesen wurde. Setzt man **26** in THF mit COD um, so kann oberhalb -10°C eine Farbveränderung von lindgrün nach gelb beobachtet werden. Beim Abkühlen auf -78°C kristallisiert nach Zugabe von Pentan $\text{Ni}(\text{COD})_2$ aus.

Da bei beiden Reaktionen als Nebenprodukt Paraformaldehyd auftrat, sollte die Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin zeigen, ob die $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O}$ -Einheit oder zuvor gebildeter π -gebundener monomerer Formaldehyd polymerisiert. Setzt man **26** nach Literaturvorschriften¹⁰⁶⁾ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin um, erhält man nahezu quantitativ Formaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon. Dieses konnte durch Schmelzpunkt, Massen- und IR-Spektroskopie eindeutig identifiziert werden. Demnach ist es wahrscheinlich, daß das Nickela-2,4-dioxolan über die Zwischenstufe eines $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})_2$ unter Verdrängung der π -Liganden die beobachteten Reaktionen eingeht.



Die Umsetzung von **26** mit P(OMe)_3 führt zur Abspaltung aller Liganden und Ausbildung von $\text{Ni[P(OMe)}_3\text{]}_4$. Weder die Bildung von $[\text{P(OMe)}_3\text{]}_2\text{Ni(CH}_2\text{OCH}_2\text{O)}$ noch von $[\text{P(OMe)}_3\text{]}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ oder $[\text{P(OMe)}_3\text{]}_2\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})_2$ konnte beobachtet werden.

Eine Lösung von **26** in THF reagiert zwischen -78°C und Raumtemp. nicht mit Wasserstoff. Zwar färbt sich der Reaktionsansatz oberhalb -5°C aufgrund thermischer Zersetzung dunkelbraun, jedoch konnte gaschromatographisch kein Methanol nachgewiesen werden.

Eine THF-Lösung von **26** reagiert bis -10°C nicht mit Ethin. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich der Eduktkomplex; im Kondensat eines solchen Reaktionsansatzes konnten jedoch keine möglichen Verknüpfungsprodukte von C_2H_2 mit CH_2O nachgewiesen werden.

Auf die Umsetzung von **26** mit Alkenen und Acetylendicarbonsäuredimethylester wird in den Kapiteln IV.5. und IV.6. näher eingegangen.

IV.2. Spektroskopische Charakterisierung von **26**

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren einer Lösung von **26** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ sind im Bereich von -30°C bis -100°C temperaturabhängig.

Bei -30°C beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum drei Resonanz-Signale für das komplexierte TMEDA. Während die Methylengruppen ein Singulett bei $\delta = 2.33$ ppm liefern,

erhält man für die Methylgruppen zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 2.29$ und 2.51 ppm. Die Resonanzen bei $\delta = 3.83$ und 4.20 ppm können je einer CH_2 -Gruppe des Nickeladioxolans zugeordnet werden. Da aufgrund dieses Spektrums eine $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})_2$ -Struktur nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, sollte durch Senken der Meßtemperatur versucht werden, eine Konformation des Moleküls einzufrieren.

Bei -100°C zeigt das $400\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die Methylgruppen des komplexierten TMEDA jetzt 4 Signale bei $\delta = 1.98, 2.50, 2.61$ und 2.68 ppm mit jeweils gleicher Intensität. Hieraus kann gefolgert werden, daß eine Konformation des TMEDA-Ni-Fünfringes bei dieser Temperatur eingefroren ist und das Zentralatom unsymmetrisch von den zwei Formaldehyd-Einheiten umgeben ist. Die Resonanzen bei $\delta = 1.90$ und 2.83 ppm können den zwei Methylengruppen des Aminliganden zugeordnet werden. Für den Nickeladioxacyclus zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 3 Resonanzen bei $\delta = 3.68, 3.83$ und 4.17 ppm. Demnach bewirkt die Temperaturniedrigung von -30°C auf -100°C die Aufspaltung des Signals bei 3.83 ppm (-30°C) in zwei Singulets (-100°C). Da in Position 4 substituierte 1,3-Dioxolane im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 2 Signale für die $\text{O-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe liefern¹⁰⁷⁾, können die beiden Signale bei $\delta = 3.68$ und 3.83 ppm der $\text{O-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe in **26** zugeordnet werden. Eine geminale Kopplung dieser beiden Protonen kann nicht festgestellt werden; bei substituierten 1,3-Dioxolanen ist sie jedenfalls sehr klein, falls sie überhaupt beobachtet wird¹⁰⁷⁾. Die Resonanz bei $\delta = 4.17$ ppm kann somit den Protonen der $\text{Ni-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe zugeordnet werden. Ungewöhnlich ist der hohe Verschiebungswert dieses Signals. Während die Verschiebung der Ni-CH_3 -Protonen in $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ bei $\delta = -1.32$ ppm liegt, wird bei Bis(tributylphosphan)[2-methylbenzoato (2-)]nickel¹⁰⁸⁾ für die Ni-CH_2 -Gruppe eine Resonanz bei $\delta = 2.29$ ppm gefunden. Der hohe Verschiebungswert von $\delta = 4.17$ ppm für die Ni-CH_2 -Gruppe in **26** kann aber mit dem starken -I-Effekt des benachbarten Sauerstoffs erklärt werden.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von **26** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist ebenfalls temperaturab-

hängig. Bei -30°C findet man für den TMEDA-Liganden je zwei Signale für die Methyl-C-Atome ($\delta = 47.4$ und 49.1 ppm) und für die Methylen-C-Atome ($\delta = 56.8$ und 61.3 ppm). Der Nickelacyclus liefert Resonanzen bei $\delta = 73.8$ und 97.9 ppm. Bei -100°C ist wie im ^1H -NMR-Spektrum ebenfalls eine Signalaufspaltung aufgrund der Konformationsstarrheit der Fünfringe zu beobachten. Die Methyl-C-Atome des TMEDA-Liganden liefern Signale bei $\delta = 45.3, 47.0, 49.3$ und 50.4 ppm, während die CH_2 -Resonanzen bei $\delta = 56.4$ und 60.8 ppm liegen. Das Signal bei $\delta = 97.4$ ppm ($t, {}^1J(\text{CH}) = 152$ Hz) kann dem Kohlenstoff der $\text{O-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe zugeordnet werden. Es ist gegenüber der gleichen Gruppe in Dimethylformaldehydacetal ($\delta = 109.9$ ppm, ${}^1J_{\text{CH}} = 161.8$ Hz¹⁰⁹) wenig zu höherem Feld verschoben und liegt im Bereich der Resonanz der $\text{O-CH}_2\text{-O}$ -Gruppe des 1,3-Dioxolans ($\delta = 95.1$ ppm¹¹⁰). Die an Nickel gebundene CH_2 -Gruppe ($\delta = 74.2$ ppm, ${}^1J(\text{CH}) = 136$ Hz) ist aufgrund des -I-Effektes des Sauerstoffs stark entschirmt; bei $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_3)_2$ findet man im ^{13}C -NMR-Spektrum für die an Nickel gebundenen CH_3 -Gruppen einen Verschiebungswert von $\delta = -13.6$ ppm⁹).

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren stehen in Einklang mit der vorgeschlagenen Nickela-2,4-dioxolan-Struktur. Da von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ größere Kristalle erhalten werden konnten, wurde von diesem Komplextyp ebenfalls eine Einkristallstrukturanalyse angefertigt.

IV.3. Kristallstruktur von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26A)

$(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26A) wurde aus fl. NH_3 bei -40°C bis -78°C umkristallisiert. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 6 wiedergegeben. In Tabelle 5 und Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel aufgelistet.

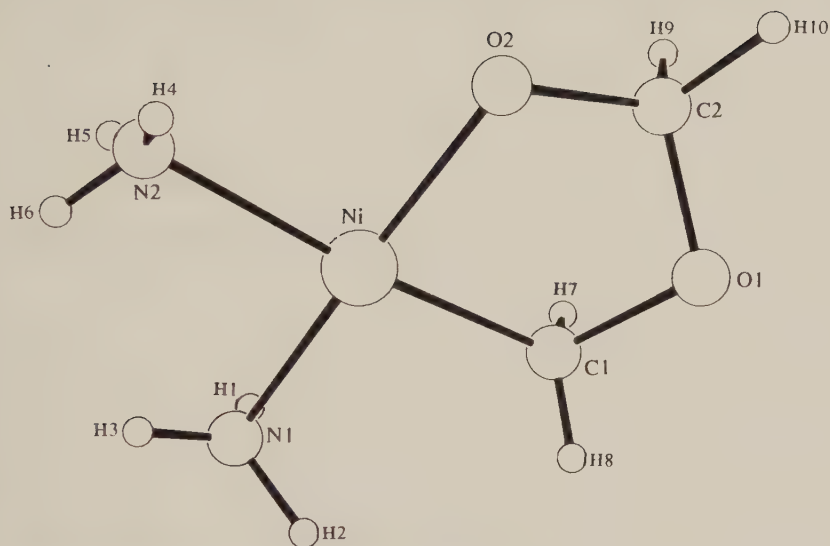


Abb. 6: Kristallstruktur von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26A)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungsabstände in $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ in Å, Standardabweichungen in ()

Ni - N1	1.91(1)	O2 - C2	1.43(2)
Ni - N2	2.03(1)	C2 - O1	1.42(2)
Ni - C1	1.93(1)	C1 - O1	1.48(2)
Ni - O2	1.90(1)		

Tab. 6: Ausgewählte Winkel von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ in °, Standardabweichungen in ()

N1 - Ni - N2	92.6(5)	C1 - Ni - O2	85.3(5)
N1 - Ni - O2	177.6(6)	Ni - O2 - C2	110.0(9)
N1 - Ni - C1	92.4(6)	O2 - C2 - O1	109 (1)
N2 - Ni - O2	89.6(4)	C2 - O1 - C1	106 (1)
N2 - Ni - C1	174.9(5)	O1 - C1 - Ni	107.0(9)
N1,Ni,N2/C1,Ni,O2	178.7		

Die Kristallstruktur von $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ ergibt eine quadratisch-planare Koordination der Nickelatome, wobei die Stickstoffatome der Ammoniak-Liganden sowie C1 und O2 die Koordinationsgeometrie definieren. Der Interplanarwinkel N1,Ni,N2/C1,Ni,O2 beträgt 178.7°.

Die Nickel-N-Abstände liegen mit 1.91(1) und 2.03(1) Å in den für quadratisch planare Ni(II)-Komplexe bekannten Grenzen. Der kurze Ni-N1-Abstand kann auf den trans-Einfluß von O2 zurückgeführt werden.

Der Nickela-2,4-dioxolan-Cyclus ist nicht planar. Während bei $(^t\text{BuNC})_2\text{Ni}[\text{O}-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{NH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2]^{111)}$ die Abweichungen von der Planarität maximal 0.08 Å betragen, ergeben sich im vorliegenden Fall folgende Abweichungen von der Ring-Ausgleichsebene: C1 -0.04, O1 +0.4, C2 -0.25 und O2 -0.02 Å.

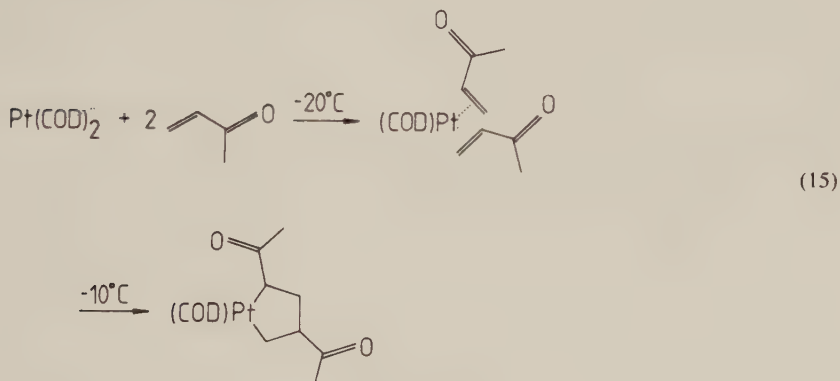
Die Winkel innerhalb des Ringes belegen, daß sowohl die Sauerstoff- als auch die Kohlenstoffatome sp^3 hybridisiert sind.

Von Interesse sind ebenfalls die Bindungsabstände im Nickela-Cyclus. Während die O2-C2- und C2-O1-Abstände denen einer C-O-Einfachbindung¹⁰³⁾ entsprechen, ist der Abstand

C1-O1 auf 1,48 Å aufgeweitet; dieser Abstand liegt jedoch noch innerhalb der Fehlergrenzen. Ebenso liegen die Abstände Ni-O2 und Ni-C1 innerhalb bekannter Grenzen¹¹²⁻¹¹³).

IV.4. Diskussion des Bildungsmechanismus von 26

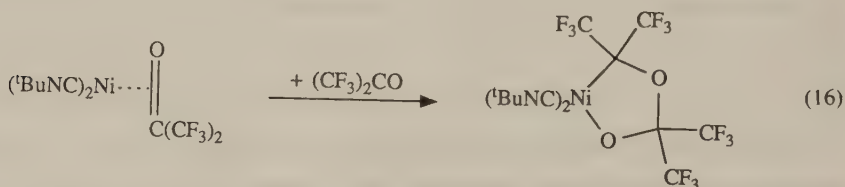
Während die Kupplung zweier Olefine an einem Übergangsmetall unter Ausbildung eines Metallacyclopentans durch eine Reihe von Beispielen in der Literatur belegt ist¹¹⁴) (vergl. auch S. 4), finden sich für die Kupplung zweier Heteroolefine nur wenige Beispiele¹⁹). Der zentrale Schritt für beide Reaktionen sollte die Umwandlung des primär gebildeten 18e-Bis(homo- oder heteroolefin)-Komplexes in einen 16e-Metallacyclus sein. Für Alkene ist dieser Schritt nach Pearson symmetrieeerlaubt¹¹⁵), wurde bisher aber nur bei der folgenden Umsetzung beobachtet¹¹⁶):



EHMO-Berechnungen von Hoffmann et al.¹¹⁷) ergaben jedoch für die fiktive Umwandlung des $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in $(\text{PH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ ein Symmetrieverbot, falls das

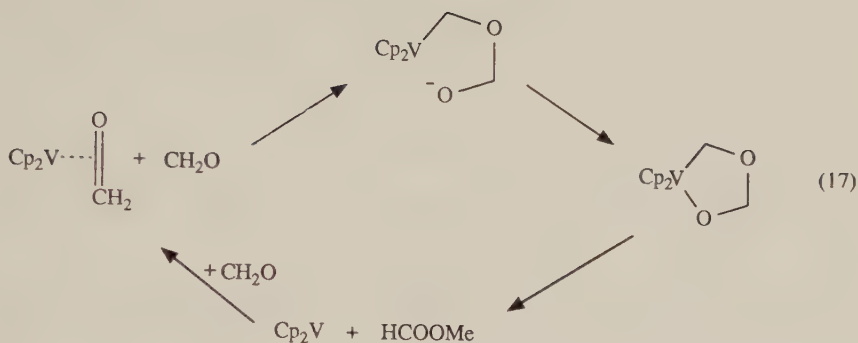
quadratisch planare Nickelacyclopentan direkt aus einem tetraedrischen Bis(olefin)-Komplex gebildet wird. Jedoch konnten Grubbs et al.¹¹⁸⁾ ein chemisches Gleichgewicht zwischen π -Komplex und σ -Komplex nachwiesen.

Für die Heteroolefine Hexafluoracetone und Hexafluorisopropylidenamin zeigten Stone und Mitarbeiter, daß sich bei der Umsetzung der Ni(0)- π -Komplexe mit weiterem Heteroolefin Nickeladioxo- bzw. Nickeladiazacyclopentane durch Kopf-Schwanz-Kupplung bilden. Eine oktaedrisch koordinierte Zwischenstufe kann bei dieser Reaktion nicht ausgeschlossen werden¹⁹⁾.

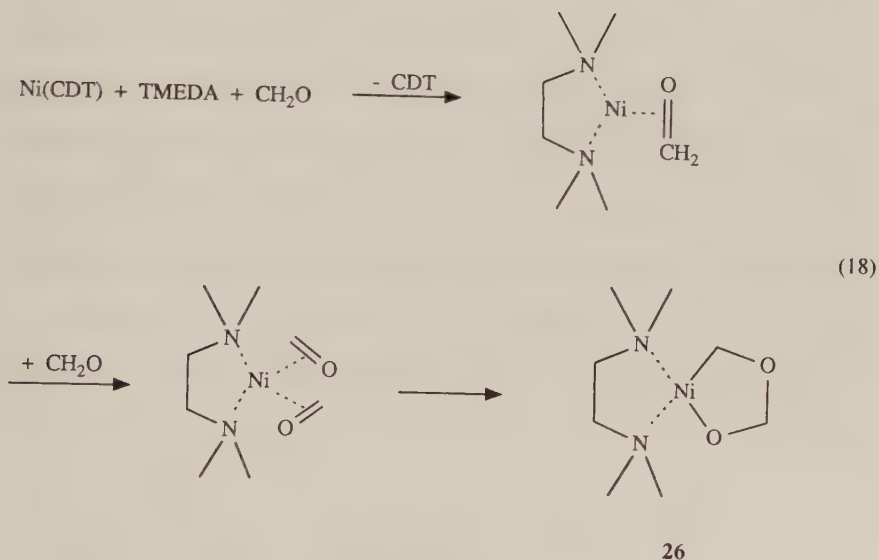


Demgegenüber wurde eine Kopf-Kopf-Dimerisation von Ketonen, die einer reduktiven C-C-Verknüpfung zu Pinakolen entspricht, bei der Umsetzung mit Metallkomplexen in höheren Oxidationsstufen wie $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{PhCH}=\text{CHPh})$ ⁸⁷⁾ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ¹¹⁹⁾ gefunden.

Ein Metalla-2,4-dioxolan ist bisher nicht beschrieben. Jedoch postulierten Floriani et al.⁸⁶⁾ ein $\text{Cp}_2\text{V}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ als Zwischenstufe bei der Umsetzung von $\text{Cp}_2\text{V}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})$ mit CH_2O zu Cp_2V und Ameisensäuremethylester.



Für die Bildung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) kann demnach folgender Mechanismus angenommen werden:



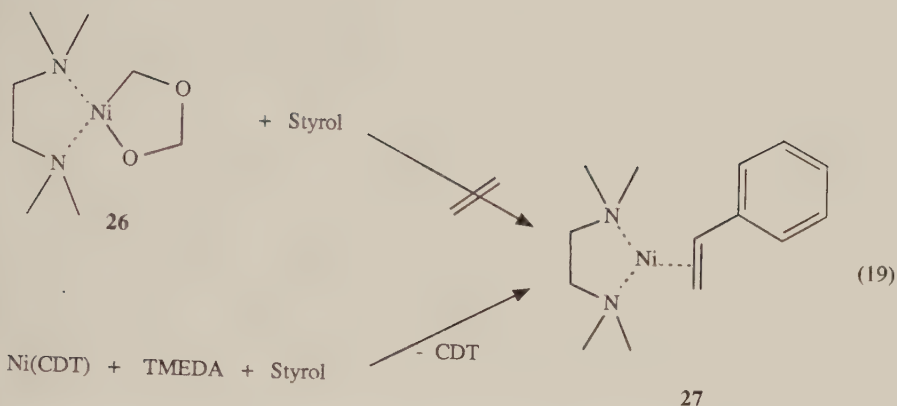
Durch Umsetzung von Ni(CDT) mit TMEDA und (CH₂O)_x bildet sich zuerst eine (TMEDA)Ni(η²-CH₂O)-Zwischenstufe, die mit weiterem Formaldehyd ein tetraedrisches

oder oktaedrisches $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})_2$ bildet. Unter Kopf-Schwanz-Kupplung bildet sich hieraus das beobachtete Produkt $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$.

IV.5. Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Alkenen

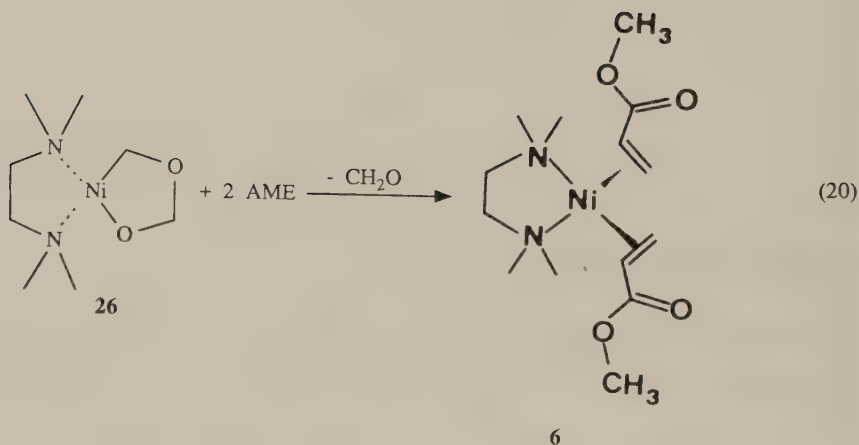
Durch die Umsetzung von **26** mit Alkenen sollte überprüft werden, ob das Nickeladioxacyclopentan-Strukturelement in der Lage ist, π -Systeme in die Ni-C-Bindung zu insertieren oder im Zuge einer reduktive Eliminierung Nickel-Olefin-Komplexe zu bilden.

Setzt man eine Lösung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26**) in THF bei -10°C mit Ethen, Bicyclo[2.2.1]hepten oder Styrol um, kann man in keinem Fall eine Reaktion beobachten. Die Insertion von Ethen in die Ni-C-Bindung eines Metallacyclopentans ist bisher ebenfalls literaturunbekannt. Das Ausbleiben der reduktiven Eliminierung bei der Umsetzung von **26** mit Ethen und Norbornen verwundert nicht, zumal der im Falle des Ethen zu erwartende Komplexe $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_{1,2}$ ^{14,15} unmittelbar aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ nicht zugänglich ist. Demgegenüber reagieren sowohl $\text{Ni}(\text{CDT})$ als auch $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit TMEDA und Styrol unterhalb 0°C in Pentan zu roten Kristallen von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHPh})$ (**27**) in nahezu quantitativer Ausbeute, während **27** aus **26** und Styrol nicht gebildet wird.

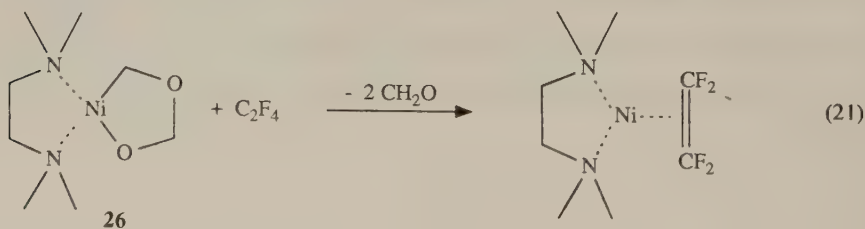


27 ist bis -5°C stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Abscheidung von elementarem Nickel. Die Charakterisierung mittels IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie zeigt, daß ein Styrol-Ligand η^2 über die Vinylgruppe an den (TMEDA)Ni-Rumpf koordiniert ist.

Setzt man einer Lösung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in THF bei -30°C Acrylsäuremethylester (AME) zu, so bildet sich beim Erwärmen auf Raumtemp. unter reduktiver Eliminierung des Formaldehyds (TMEDA)Ni(AME)₂ (6), das bereits von Kaschube aus (TMEDA)Ni(CH₃)₂ sowie Ni(CDT) hergestellt werden konnte⁹⁾. Die Bildung eines Ni(II)- π -Komplexes durch Besetzung der fünften Koordinationsstelle, die Yamamoto bei der Umsetzung von (bipy)Ni(C₂H₅)₂ mit Acrylnitril isolieren konnte¹²¹⁾, war nicht nachzuweisen.

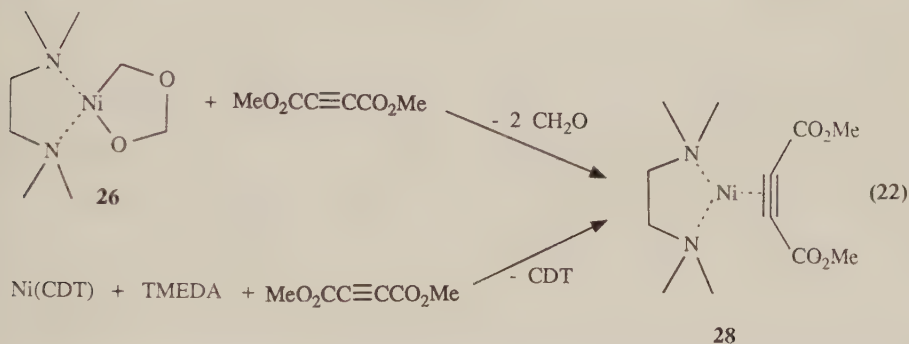


Leitet man in eine THF-Lösung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) bei -10°C bis 0°C Tetrafluorethen ein, so wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes augenblicklich von lindgrün nach gelb. Nach Einengen des Lösungsmittels und Versetzen mit Pentan fällt (TMEDA)Ni(C₂F₄) in gelben Nadeln in über 80%-iger Ausbeute an. Auf die chemische und spektroskopische Charakterisierung wird in Kapitel X. näher eingegangen.



IV.6. Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Wird eine THF-Lösung von **26** bei -78°C mit einer äquimolaren Menge Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt, färbt sich die lindgrüne Reaktionslösung sofort rot. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man den Ansatz über Nacht bei -30°C rühren, wobei sich die rote Farbe stark vertieft. Nach Filtration von polymerem Formaldehyd und Einengen der Mutterlauge fällt nach Zugabe von Pentan bei -78°C dunkelrotes (TMEDA)Ni(MeO₂C-C≡C-CO₂Me) (**28**) in analysenreiner Form in über 70%-iger Ausbeute aus. **28** erhält man auch bei der Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃¹²²⁾ oder Ni(CDT) mit TMEDA und MeO₂C-C≡C-CO₂Me.

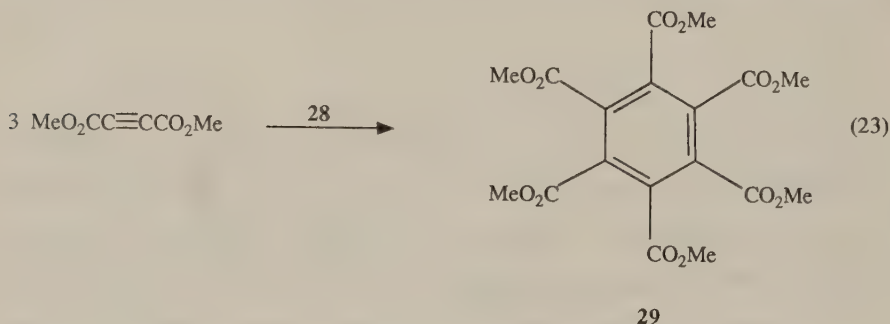


28 zersetzt sich oberhalb von 0°C. Die Substanz ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich.

Im IR-Spektrum von **28** ist die Bande bei 1740 cm⁻¹ der C≡C-Dreifachbindung des komplexierten Acetylendicarbonsäuredimethylester zuzuordnen. Der Wert unterscheidet sich nur wenig von den Bandenlagen in (2.6-ⁱPr₂C₆H₃N=CHCH=NC₆H₃-2.6-ⁱPr₂)Ni-(MeO₂CC≡CCO₂Me) (ν_{C≡C} = 1775 cm⁻¹)¹²³⁾ und (TMEDA)Ni(PhC≡CPh) (ν_{C≡C} = 1725 cm⁻¹)¹²⁴⁾.

Das 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **28** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigt neben den Signalen für den TMEDA-Liganden ($\delta = 2.70$ und 2.51 ppm) eine Resonanz bei $\delta = 3.52$ ppm, die den zwei Ester-Methylgruppen zuzuordnen ist.

Erwärmt man dagegen eine THF-Lösung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26**) oder $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})$ (**28**) mit einem Überschuß Acetylendicarbonsäuredimethylester auf Raumtemp., kann Benzolhexacarbonsäurehexamethylester (**29**), das cyclische Trimere des ADCDM, isoliert werden. Der Umsatz kann zu 11.8 bzw. 18.7 ADCDM/Ni berechnet werden. Vorläufig wurde diese katalytische Reaktion nicht optimiert.

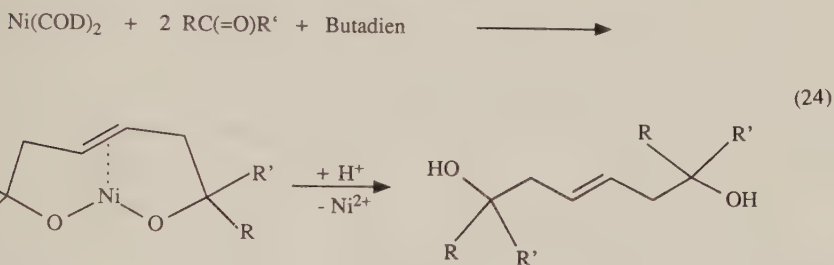


Die gleiche Cyclotrimerisation konnte auch bei der Verwendung des Katalysators $[(^i\text{Pr})_2\text{CHN}=\text{CHCH}=\text{NCH}(^i\text{Pr})_2]_2\text{Ni}$ nachgewiesen werden^[23]. Jedoch bedarf es in diesem Fall einer Temperatur von 50°C , während bei Verwendung des Katalysators **28** die Trimerisation im Temperaturintervall -30°C bis 20°C erfolgt.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ mit elektronenreichen Olefinen nicht und mit elektronenarmen Alkenen oder Alkinen unter reduktiver Eliminierung reagiert, soll im nächsten Kapitel der Frage nachgegangen werden, ob **26** mit Dienen reagiert.

V. Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) mit Dienen

Die Reaktion von Ni(COD)₂ mit Butadien und Aldehyden oder Ketonen ist schon lange bekannt. Anfang der 60er Jahre konnte de Ortueta Spiegelberg zeigen, daß sich bei der angesprochenen Reaktion durch Nickel-induzierte C-C-Verknüpfung des Butadiens mit zwei Aldehyd- bzw. Keton-Molekülen ein Nickel(II)dialkoholat bildet^[125-126], das sowohl IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert als auch chemisch durch Protolyse nachgewiesen werden konnte.



R = H, Alkyl

R' = Alkyl, Aryl

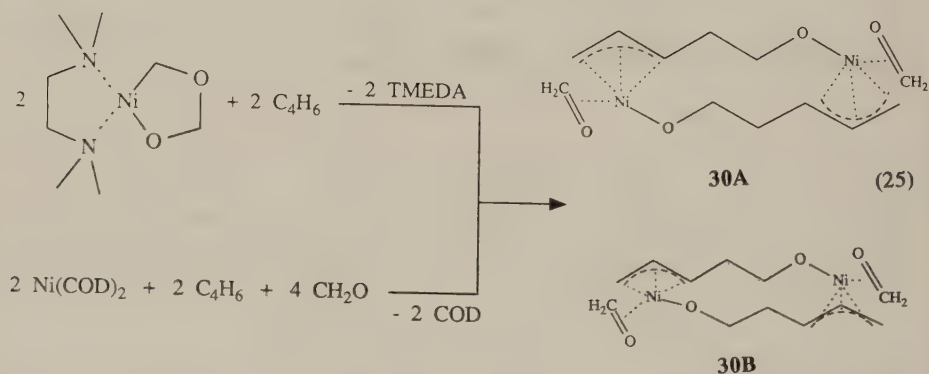
Es stellte sich die Frage, ob sich durch Umsetzung von **26** mit Butadien das Nickel(II)dialkoholat des Hex-2-en-1,6-diols bildet.

V.1. Synthese von Bis[μ-[(3,4,5-η)-3-pentenolato-O]]bis(η²-formaldehyd)dinickel (30) und Bis[μ-[(3,4,5-η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]]bis(η²-formaldehyd)dinickel (31)

Wird eine Suspension von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (**26**) in Ether bei -30°C mit Butadien versetzt und langsam auf Raumtemp. erwärmt, so wechselt die Farbe der Suspension von lindgrün nach hellbraun und es läßt sich in guten Ausbeuten ein Produkt (**30**) der Zusammensetzung C₆H₁₀NiO₂ isolieren. Die Bildung von **30** wird auch bei der Umset-

zung von Ni(COD)_2 und Butadien mit Paraformaldehyd ja sogar mit wäßriger Formaldehydlösung beobachtet. In einer analogen Reaktion kann **26** mit 2,3-Dimethylbutadien in ein Produkt (**31**) der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{NiO}_2$ überführt werden.

Anhand spektroskopischer Daten konnten **30** und **31** als die cis/trans Isomergemische von $\text{Bis}[\mu\text{-(}(3,4,5\text{-}\eta\text{)-3-pentenolato-O})]\text{bis}(\eta^2\text{-formaldehyd})\text{dinickel}$ und $\text{Bis}[\mu\text{-(}(3,4,5\text{-}\eta\text{)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O})]\text{bis}(\eta^2\text{-formaldehyd})\text{dinickel}$ wahrscheinlich gemacht werden.



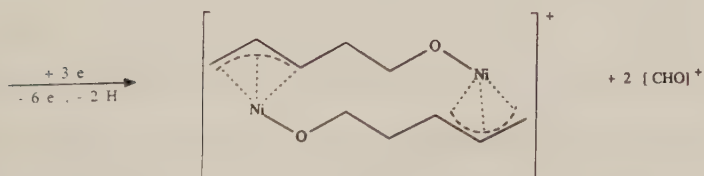
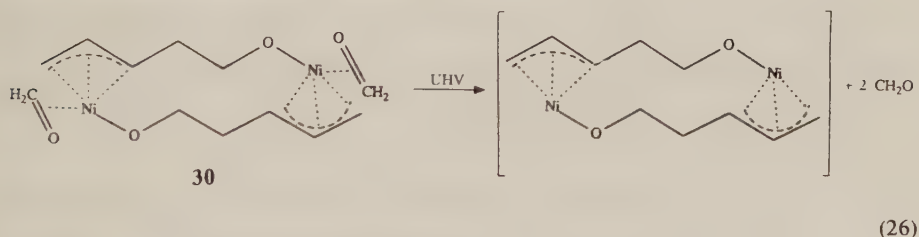
Die hellbraunen, feinkristallinen **30** und **31** sind in Pentan und Ether sehr wenig und in THF und Toluol etwas besser löslich. Während sich **31** oberhalb 0°C zersetzt, liegt der Zersetzungspunkt von festem **30** bei 260°C . Dagegen färben sich Lösungen von **30** in THF oder Toluol schon oberhalb 30°C dunkelbraun.

Zur chemischen Charakterisierung von **30** wurden Umsetzungen mit CO, P(OPh)_3 , PMe_3 und H_2 durchgeführt. Eine THF-Lösung von **30** nimmt bei Raumtemp. 3.7 Moläquivalente CO/Ni auf. In der resultierenden gelben Reaktionslösung kann Ni(CO)_4 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach destillativer Abtrennung des Ni(CO)_4 können durch GC-MS-Kopplung in geringer Menge sauerstoffhaltige Produkte wie Lactone bzw. ungesättigte Alkohole nachgewiesen werden. Setzt man **30** mit P(OPh)_3 um, bildet

sich unter Verdrängung aller Liganden vom Zentralatom $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$. Bei der Umsetzung mit PMe_3 kann nur die Bildung von $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ beobachtet werden (^{31}P -NMR). Dagegen reagiert eine Lösung von **30** in THF bei Raumtemp. auch nicht bei Zusatz von Raney-Nickel mit H_2 .

V.2. Spektroskopische Charakterisierung von **30** und **31**

Im Massenspektrum von **30** ist der Molpeak nicht detektierbar, da das Produkt nicht unzersetzt verdampft. Es können aber der um zwei Formaldehyd-Einheiten reduzierte Molpeak ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2\text{O}$; $m/z = 284$) und Formyl ($m/z = 29$) nachgewiesen werden. Somit weist das Massenspektrum auf einen dimeren Aufbau von **30** hin. Von **31** konnte kein Massenspektrum erhalten werden.



Eine kryoskopische Molmassenbestimmung von **30** scheiterte an der Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Die IR-Spektren von **30** und **31** zeigen jeweils Banden bei 3050 und 3020 cm^{-1} , die einer allylischen C-H-Schwingung zugeordnet werden können. Die Teilstruktur Ni-O-C kann anhand der Banden bei 1020 bzw. 1050 cm^{-1} nachgewiesen werden, während der π -gebundene Formaldehyd bei 1590 cm^{-1} absorbiert. Ähnliche Werte wurden auch bei anderen Nickel-Formaldehyd-Komplexen gefunden.

Die genaue Struktur von **30** sowie **31** konnte schließlich anhand der ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgeklärt werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von **31** ist in Abb. 7 wiedergegeben.

Im 400 MHz ^1H -NMR- und 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **30** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ findet man den doppelten Signalsatz sowohl für die allylische Pentenolat-Brücke als auch für die π -gebundenen Formaldehyd-Liganden. Aufgrund der Signalintensitäten konnte das Verhältnis der beiden Verbindungen **30A** und **30B** zu 3:2 bestimmt werden. Im ^1H -NMR-Spektrum sind bei Raumtemp. die Resonanzen bei $\delta = 5.19, 2.20, 2.10$ und 1.34 ppm den allylischen Protonen von **30A** zuzuordnen, während für **30B** Resonanzen bei $\delta = 5.30, 2.16, 2.13$ und 1.28 ppm gefunden werden. Sie liegen damit im Bereich der für $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (**32**) und $(\eta^3\text{-I-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}$ gefundenen Werte¹²⁷⁾. Die Signale für die anderen Wasserstoffatome der Pentenolat-Brücke werden ebenfalls im erwarteten Bereich angetroffen. Für den Formaldehyd-Liganden finden sich zwei Dubletts bei $\delta = 4.68$ und 4.43 ppm (**30A**) bzw. zwei sich überlagernde Multipletts bei $\delta = 4.45$ und 4.40 ppm (**30B**). Die zwei unterschiedlichen Signale zeigen, daß der Formaldehyd schon bei Raumtemp. nicht um die Bindungsachse zum Nickel-Zentralatom rotiert. Im Vergleich dazu wurde bei $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**25**) noch bei -100°C eine schnelle Rotation des Formaldehyd-Liganden um die Bindungsachse festgestellt. Die chemische Verschiebung des Formaldehyd-Liganden in **30** unterscheidet sich kaum von den in $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**7**) gefundenen Werten, wohl aber signifikant vom Verschiebungswert des

Oxiran ($\delta_{\text{H}} = 2.58 \text{ ppm}^{128}$). Die geminale Kopplungskonstante $^2J(\text{H,H}) = 5.1 \text{ Hz}$, die ein Maß für den s-Charakter der C-H-Bindung darstellt, ist gegenüber der des freien Formaldehyd ($^2J(\text{H,H}) = 42.2 \text{ Hz}^{128}$) stark abgesenkt. Beim Oxiran beträgt sie $^2J(\text{H,H}) = 5.5 \text{ Hz}^{128}$.

Die Messung des ^{13}C -NMR-Spektrums mußte bei -30°C durchgeführt werden, da sich eine Lösung von **30** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei der Gerätetemperatur des Spektrometers ($T_{\text{Gerät}} = 37^\circ\text{C}$) zersetzte. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten nur der ^1H -breitband-entkoppelten- sowie der Dept-Aufnahme Informationen entnommen werden. Dennoch können die gefundenen Signale weitgehend sicher zugeordnet werden.

Für die Allylgruppen finden sich Resonanzen bei $\delta = 106.88, 63.06$ und 42.81 ppm (**30A**), während **30B** Signale bei $\delta = 107.28, 62.57$ und 43.04 ppm liefert. Der Vergleich mit $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (**32**) und $(\eta^3\text{-I-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_4)_2\text{Ni}^{127}$ zeigt, daß die Signale im erwarteten Bereich liegen. Dies gilt auch für die anderen Kohlenstoff-Resonanzen der allylischen Pentenolat-Brücke. Die Signale für den Formaldehyd-Liganden finden sich bei $\delta = 105.24$ (**30A**) bzw. 104.80 ppm (**30B**). Die Hochfeldverschiebung gegenüber freiem Formaldehyd ($\delta_{\text{C}} = 197 \text{ ppm}^{99}$) ist in diesem Fall geringer als in allen anderen bisher bekannten η^2 -Formaldehyd-Komplexen (vergl. Tab. 1).

Die Bindung des Formaldehyd-Liganden zum Nickel ist nicht im Sinne eines Metall-oxiran-Ringes sondern als π -Komplex zu beschreiben, da sowohl die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte als auch die im IR-Spektrum gefundene C=O-Valenzschwingung, die gegenüber freiem Formaldehyd nur um 160 cm^{-1} verschoben ist, eine Metall-oxiran-Struktur nicht zulassen.

Im 400 MHz ^1H -NMR- und 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **31** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ findet man ebenfalls den doppelten Signalsatz (Abb. 7). Auch hier beträgt das Verhältnis der zwei Verbindungen **31A** und **31B** 3:2. Da die Lage der gefundenen Signale keine Besonderheiten aufweisen, kann hier auf eine weitere Diskussion derselben verzichtet werden. Die Verschiebungswerte entnehme man dem experimentellen Teil.

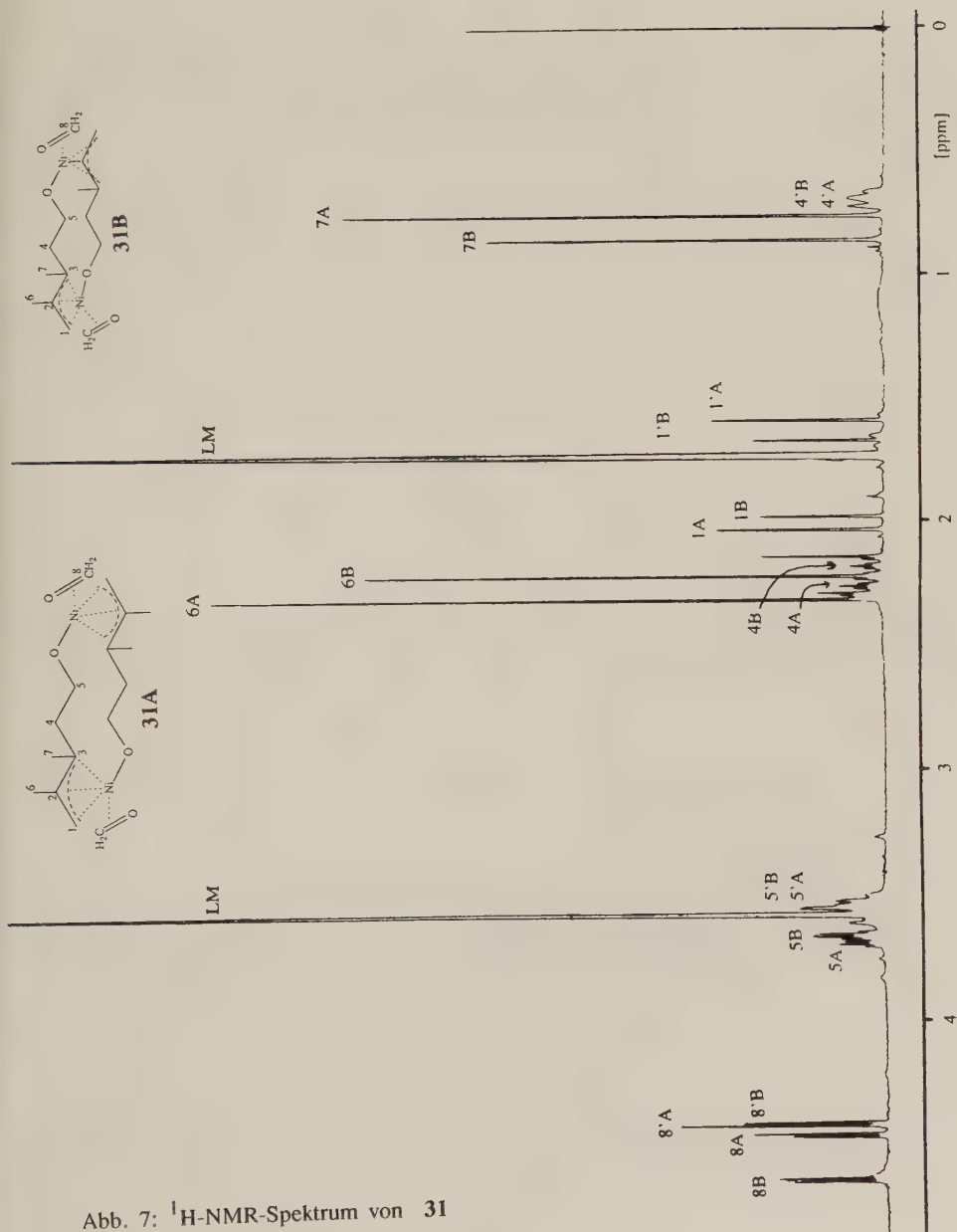
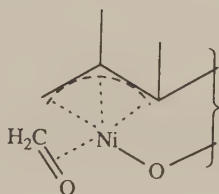


Abb. 7: ^1H -NMR-Spektrum von 31

Ungewöhnlich ist jedoch, daß die ^{13}C -NMR-Resonanzen des Formaldehyd-Liganden im ^1H -gekoppelten Spektrum neben der $^1\text{J}(\text{CH})$ -Triplett-Aufspaltung eine weitere Triplett-Feinstruktur ($\text{J}(\text{CH}) = 7.3 \text{ Hz}$ (**31A**) bzw. 6.3 Hz (**31B**)) besitzen. Diese kann nur durch eine Wechselwirkung des Formaldehyd-Kohlenstoffs mit den zwei endständigen Protonen der Allylgruppe erklärt werden. Damit die Kopplung durch den Raum überhaupt meßbar wird, müssen diese beiden Gruppen im Molekül eng beieinander liegen, so daß sich folgendes Strukturfragment ergibt:



Am Schluß bleibt noch die Frage zu klären, weshalb in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **30** und **31** jeweils der doppelte Signalsatz vorgefunden wird.

Schon Anfang der 60er Jahre konnte B. Bogdanovic nachweisen, daß $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ (**32**) in zwei isomeren Formen vorliegt, die sich durch eine cis- bzw. trans-Anordnung der Allylgruppen unterscheiden¹²⁹⁾.

^1H -NMR-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß das trans-Isomer von **32** in Lösung bevorzugt ist¹³⁰⁾. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich hochangereichertes trans-**32** gewinnen; wird dessen Lösung von -80°C auf Raumtemp. erwärmt, equilibriert die Probe (Gleichgewichtsverhältnis: trans : cis = 2.6 : 1)¹²⁷⁾.

Die cis- und trans-Anordnung der Allylgruppen wurde ebenfalls bei den dimeren π -Allylnickel(II)halogeniden gefunden¹³¹⁾.



X = Halogen

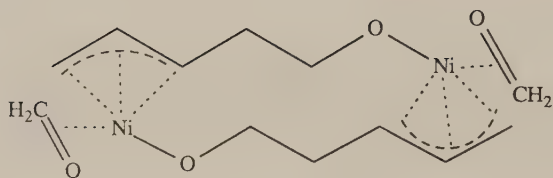
Da massenspektroskopisch die dimere Struktur von **30** nachgewiesen werden konnte, ist der doppelte Signalsatz in den NMR-Spektren von **30** und **31** offenbar auf die jeweiligen trans- und cis-Isomeren zurückzuführen, wobei die intensitätsstärkeren Signale dann dem trans-Isomer **A** zuzuordnen sind.

Daß es sich bei den beiden Verbindungen **31A** und **31B** nicht um zwei Monomer-Rotamere handelt, die nicht miteinander im Gleichgewicht stehen, konnte

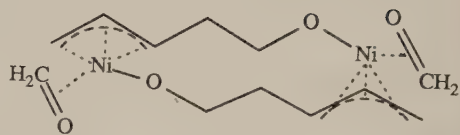


durch NMR-Experimente gezeigt werden. MTDS-Messungen (MTDS = Magnetisation Transfer Difference Spectroscopy¹³²⁾) zeigten den chemischen Austausch der beiden Isomere **31A** und **31B**. Wird zum Beispiel während der ¹H-NMR-Aufnahme bei $\delta = 0.86$ ppm (H7 des Isomers **B**) mit einem schwachen Magnetfeld eingestrahlt, so erhält man ein Signal mit einer negativen Intensität nicht nur bei $\delta = 0.86$ ppm sondern auch bei $\delta = 0.77$ ppm (H7 des Isomers **A**).

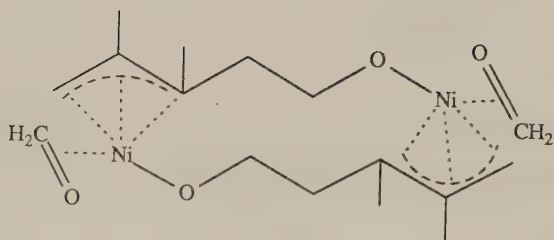
Demnach haben **30** und **31** vermutlich folgende Struktur:



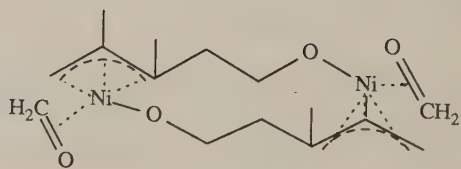
30A



30B



31A



31B

VI. Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) mit Heteroallen

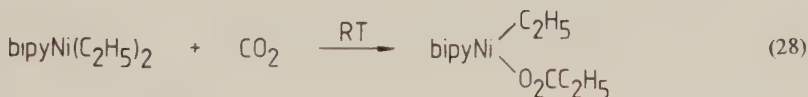
Nachdem in den letzten beiden Kapiteln die Reaktionsfähigkeit des Komplexes (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) durch Umsetzung mit Alkenen, Alkinen und Dienen verdeutlicht werden konnte, soll jetzt auf die Umsetzung von 26 mit Heteroallen eingegangen werden.

VI.1. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von (TMEDA)Nickel-2,4-dioxolan-3-on (33)

Reaktionen metallorganischer Verbindungen der Hauptgruppenmetalle mit CO₂ sind seit langem bekannt¹³³⁾.



Ähnliche Umsetzungen mit Organübergangsmetall-Komplexen wurden dagegen erst in den letzten zwei Jahrzehnten untersucht¹³⁴⁾. Bei Einschreibungen von CO₂ in Metall-Kohlenstoff-Bindungen wird ausschließlich die Bildung von Metallcarboxylaten beobachtet¹³⁵⁾.



Nickel(0)-Kohlendioxid-Komplexe konnten von Jolly und Jonas¹³⁶⁻¹³⁷⁾ sowie Aresta et al.¹³⁸⁻¹³⁹⁾ durch Umsetzung von [Ni(PCH₃)₂I₂(N₂), Ni(PCH₃)₃ bzw. Ni(PEt₃)₄ oder Ni(PⁿBu₃)₄ mit CO₂ hergestellt werden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigt, daß das CO₂ mittels Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom π -gebunden ist.

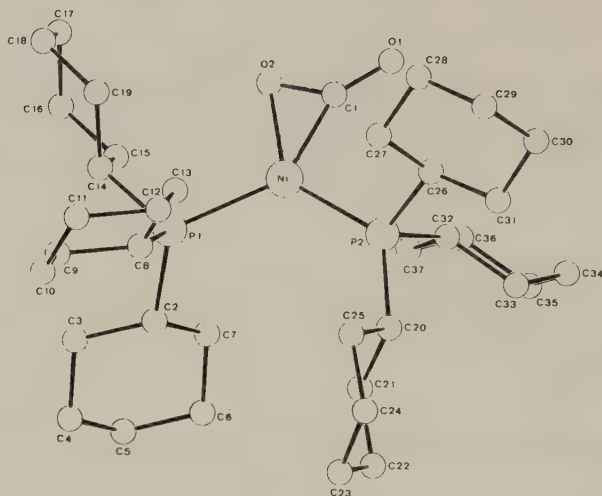
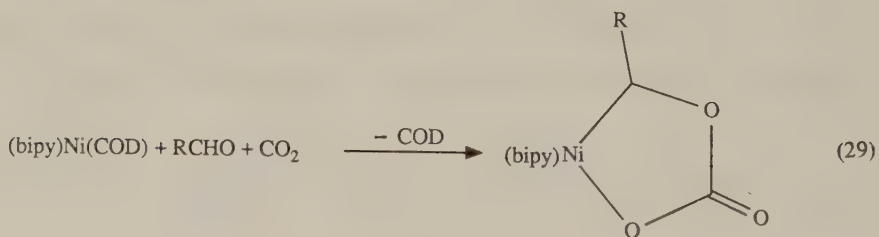


Abb. 8: Röntgenstruktur von $(\text{PCH}_3)_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$

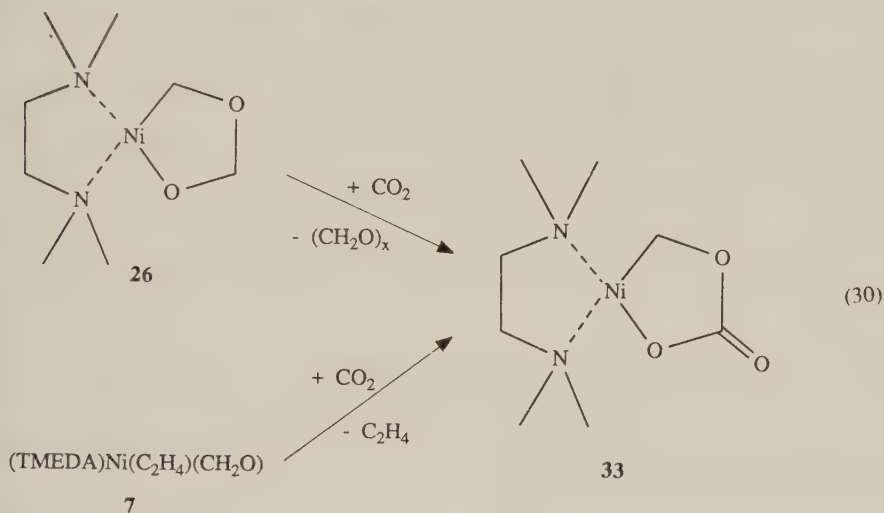
Wird CO_2 mit Aldehyden in Gegenwart von $\text{Ni}(0)$ -Komplexen umgesetzt, bildet sich ein substituiertes Nickela-2,4-dioxolan-3-on^{113,140-141)}.



Es galt daher zu prüfen, ob durch Umsetzung von **26** mit CO_2 ebenfalls ein cyclisches Carbonat gebildet wird.

Wird eine lindgrüne Suspension von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in THF bei -78°C mit CO₂ gesättigt und über Nacht langsam auf Raumtemp. erwärmt, kann hellgrünes (TMEDA)Ni(CH₂OC(=O)O) (33) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden.

33 bildet sich auch, wenn eine etherische Suspension von (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (7) mit CO₂ versetzt und 3 Wochen bei -78°C stehengelassen wird.



33 zersetzt sich oberhalb 135°C unter Schwarzfärbung. Die Substanz ist in Pentan und Ether unlöslich, in THF und Toluol nur wenig, dagegen in DMF gut löslich.

Im IR-Spektrum (KBr) von 33 erkennt man eine sehr starke Bande bei 1670 cm⁻¹, die der Carbonylgruppe zugeordnet werden kann.

Im ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung von 33 in [D₇]DMF findet man neben den Signalen des TMEDA-Liganden (NCH₃: δ = 2.54 und 2.33 ppm; NCH₂: δ = 2.49 ppm) eine weitere Resonanz bei δ = 3.67 ppm, die der Ni-CH₂-Gruppe zugeordnet werden kann.

Durch ein ^1H -NMR-NOE Differenz-Spektrum konnte außerdem die Nachbarschaft der CH_2 -Gruppe des Cyclus mit zwei Methylgruppen des TMEDA-Liganden nachgewiesen werden, so daß die Bildung eines Nickela-2,5-dioxolan-3-ons ausgeschlossen werden kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **33** in $[\text{D}_7]\text{DMF}$ erkennt man die Signale des TMEDA-Liganden bei $\delta = 48.9$ und 46.8 ppm für die NCH_3 -Gruppen und bei $\delta = 61.2$ sowie 56.6 ppm für die NCH_2 -Gruppen. Die Resonanz bei $\delta = 58.9$ ppm ($t, {}^1\text{J}(\text{CH}) = 143$ Hz) kann der CH_2 -Gruppe des Nickelacyclus zugeordnet werden. Dieses Signal ist gegenüber der Ni- CH_2 -Resonanz des $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ um über 15 ppm hochfeldverschoben, da das benachbarte Sauerstoffatom aufgrund seiner Einbindung in die Carboxylatgruppe seinen starken induktiven Effekt nur noch in abgeschwächter Form geltend machen kann. Das Signal der Carbonylgruppe selbst liegt mit $\delta = 165.5$ ppm im erwarteten Bereich.

VI.2. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\eta^2\text{-CS}_2)$ (**34**)

Über CO_2 - sowie CS_2 -Komplexe des Nickel liegen bereits eine Reihe von Publikationen vor.

Wird $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ mit CS_2 umgesetzt, können dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{PPh}_3)\text{Ni}(\text{CS}_2)]_2$ isoliert werden¹⁴²⁾, die auch bei der Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit CS_2 ¹⁴³⁾, sowie $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{COD})$ mit CS_2 erhalten werden¹⁴⁴⁾. Eine später durchgeführte Einkristallstrukturanalyse¹⁴⁵⁾ zeigt, daß zwei CS_2 -Moleküle so die $(\text{PPh}_3)\text{Ni}$ -Fragmente verknüpfen, daß ein Dinickela-Sechsring gebildet wird.

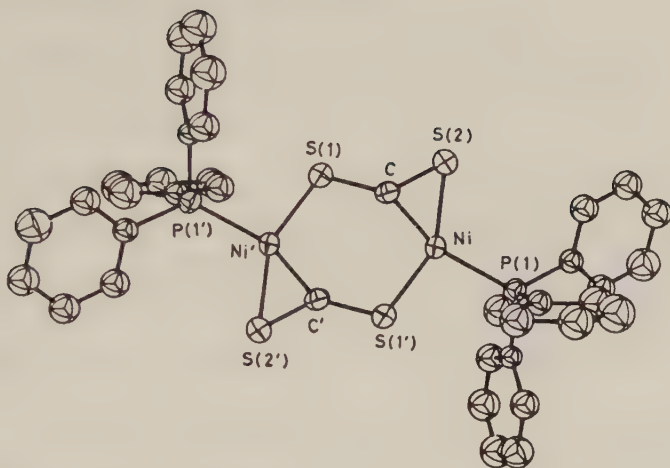


Abb. 9: Röntgenstruktur von $[(PPh_3)Ni(\mu-CS_2)]_2$

Demgegenüber bildet CS_2 π -Komplexe, falls $bipy^{143)}$, $CH_3C(CH_2PPh_2)_3^{146)}$, oder $Ph_2PC_2H_4PPh_2^{147)}$ Gegenliganden des Nickel(0) sind.

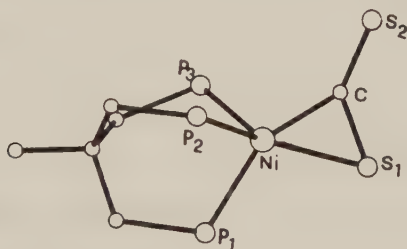
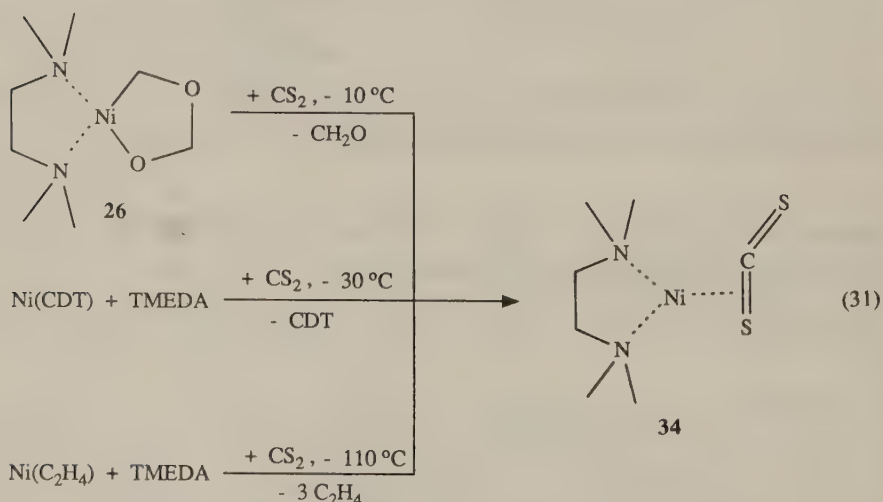


Abb. 10: Röntgenstruktur von $[CH_3C(CH_2PPh_2)_3]Ni(CS_2)$

Die Reaktion von $(TMEDA)Ni(CH_2OCH_2O)$ (**26**) mit CS_2 kann demnach zu einem dem CO_2 -Kupplungsprodukt analogen cyclischen Xanthogenatester oder dem noch nicht bekannten $(TMEDA)Ni(CS_2)$ führen.

Gibt man zu einer THF-Suspension von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (**26**) bei -10°C eine äquimolare Menge CS₂, wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes von lindgrün nach rotbraun. Nach Filtration von polymerem Formaldehyd kann rotbraunes (TMEDA)Ni(CS₂) (**34**) in guten Ausbeuten isoliert werden.

34 ist auch aus Ni(CDT) bei -30°C und aus Ni(C₂H₄)₃ bei -110°C herstellbar. Die Reaktion ausgehend von Ni(C₂H₄)₃ bedarf so niedriger Temperatur, da anderenfalls neben dem einkernigen **34** auch ein zweikerniger Ni-CS₂-Komplex entsteht, welcher jedoch noch nicht rein dargestellt werden konnte.



34 ist in Pentan und Ether wenig, dagegen in THF besser löslich. Der Komplex zersetzt sich oberhalb -10°C unter Schwarzfärbung. Umsetzungen von **34**, die der chemischen Charakterisierung dienen, stehen noch aus. Ebenso wird zu überprüfen sein, ob das π -gebundene Kohlenstoffdisulfid in **34** 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Alkenen oder Alkinen eingehen kann, wie dies Bianchini und Mitarbeiter bei phosphanstabilisierten Ni(0)-CS₂-Komplexen fanden¹⁴⁸⁾.

Im IR-Spektrum (KBr, -30°C) von **34** erkennt man die unkomplexierte C=S-Bindung anhand der Absorption bei 1130 cm^{-1} , die gegenüber der des freien Liganden ($\nu_{\text{CS}_2} = 1523\text{ cm}^{-1}$) um nahezu 400 cm^{-1} langwellig verschoben ist. Die Bande für die komplexierte C=S-Bindung liegt bei 660 cm^{-1} .

Das 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **34** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigt bei -80°C für den TMEDA-Liganden zwei Signale für die Methylgruppen bei $\delta = 2.81$ und 2.67 ppm sowie ein breites Signal bei $\delta = 2.55\text{ ppm}$ für die Methylengruppen. Demnach friert die Struktur des TMEDA-Ni-Fünfringes bei dieser Temperatur gerade ein.

Im 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum (-80°C , $[\text{D}_8]\text{THF}$) sind die Signale der NCH_3 -Gruppen des TMEDA-Liganden ($\delta = 50.9$ und 46.0 ppm) stark verbreitert, was auf eine langsame Konformationsänderung des TMEDA-Ni-Fünfringes schließen läßt. Sie liegen aber ebenso wie die Resonanzen der NCH_2 -Gruppen ($\delta = 57.1$ und 60.2 ppm) im erwarteten Bereich. Das Signal bei $\delta = 273.0\text{ ppm}$ kann dem komplexierten CS_2 zugeordnet werden. Bemerkenswert ist, daß die Komplexierung des CS_2 ($\delta_{\text{C}}(\text{frei}) = 192\text{ ppm}^{149})$ nicht zu einer Abschirmung sondern zu einer starken Entschirmung des Kohlenstoffs führt. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei anderen $\eta^2\text{-CS}_2$ -Komplexen gefunden worden¹⁵⁰⁻¹⁵¹). Ein ^{13}C -NMR-Verschiebungswert von $\delta = 250\text{ ppm}$ und mehr wird sonst nur bei Carben-Komplexen beobachtet¹⁵²). Demnach reicht die herkömmliche Beschreibung der Metall- CS_2 -Bindung mittels Dewar-Chatt-Duncanson-Modell⁸³) nicht aus. Es müssen auch carbenoide Resonanzstrukturen berücksichtigt werden¹⁵³), die sowohl die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung als auch die IR-Banden für die komplexierte und freie C=S-Bindung besser erklären können.

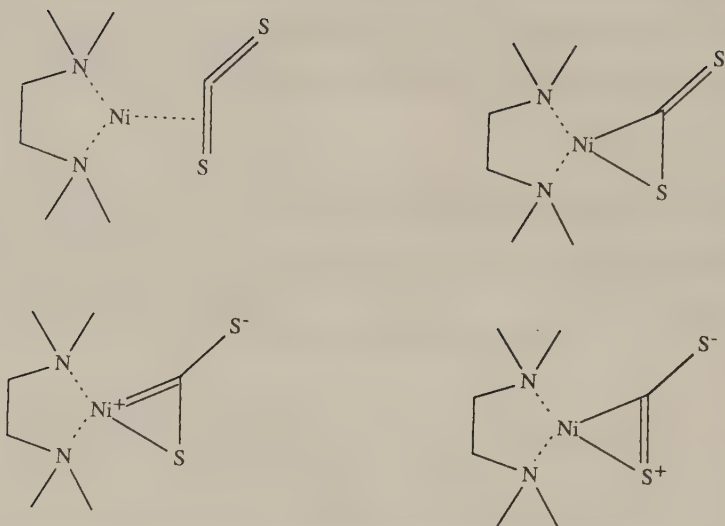


Abb. 11: Resonanzstrukturen für $\text{Ni}(0)\text{-CS}_2$ -Komplexe

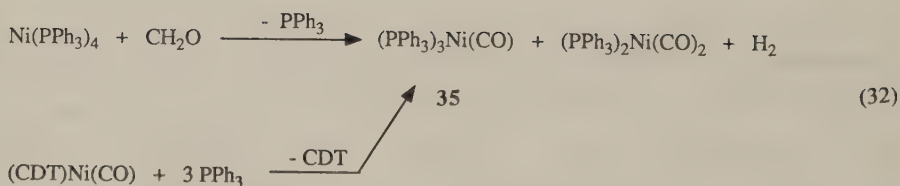
VII. Phosphan-Nickel(0)-Formaldehyd-Komplexe

Phosphanstabilisierte Ni(0)-Komplexe von Aldehyden bzw. Ketonen sind schon seit langem bekannt (vergl. S. 5). So konnten aus Ni(0) und Hexafluoraceton oder Benzophenon die bei Raumtemperatur stabilen Komplexe $(PPh_3)_2Ni((CF_3)_2C=O)^{111)}$ und $(PEt_3)_2Ni(Ph_2C=O)^{154)}$ hergestellt werden, die auch durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert sind.

Da Umsetzungen von $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$ oder dem analogen PCH_3 -Komplex mit Paraformaldehyd nur zur Bildung von Dicarbonyl-Komplexen führen¹⁴⁾, sollte überprüft werden, ob diese Dehydrierung des Formaldehyds auch bei der Umsetzung mit anderen Phosphan-Nickel(0)-Edukten der Komplexbildung bevorzugt ist.

VII.1. Umsetzung von Phosphan-Nickel(0)-Komplexen mit Paraformaldehyd

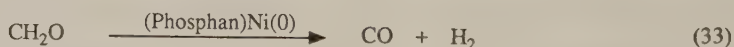
Setzt man $Ni(PPh_3)_4^{155)}$ oder $Ni(PPh_3)_3$ bei Raumtemp. in THF mit Paraformaldehyd um, werden 1.7 H_2/Ni freigesetzt und es lassen sich nach Abtrennen des nicht umgesetzten $(CH_2O)_x$ weiße bis hellgelbe Produkte isolieren, die laut ^{31}P -NMR (32.4 MHz, $-80^\circ C$) ein Gemisch zweier phosphorhaltiger Komponenten sind. Während das Signal bei $\delta = 32.4$ ppm eindeutig von $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$ stammt, kann das Signal bei $\delta = 31.1$ ppm dem $(PPh_3)_3Ni(CO)$ (**35**) zugeordnet werden. $(PPh_3)_3Ni(CO)$ (**35**) läßt sich durch Umsetzung von $(CDT)Ni(CO)^{156)}$, das aus $Ni(CDT)$ und CO zugänglich ist, mit der dreifach äquimolaren Menge PPh_3 analysenrein herstellen. Auf eine weitere Diskussion der spektroskopischen Daten von **35** kann an dieser Stelle verzichtet werden.



In gleicher Weise liefert die Umsetzung von Chelatphosphan-Nickel(0)-COD-Komplexen mit Paraformaldehyd in hohen Ausbeuten die bekannten Dicarboxyl-Komplexe $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni(CO)}_2$ und $(\text{CH}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PCH}_2)\text{Ni(CO)}_2$.

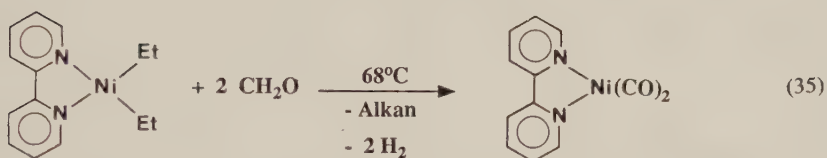
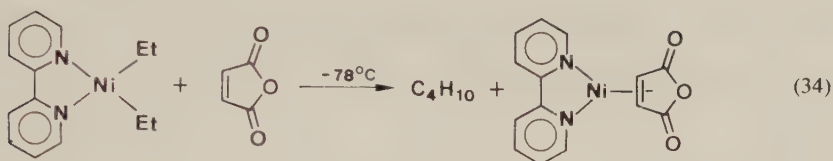
Wird eine Suspension von $(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni(C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Ether mit Paraformaldehyd gerührt, wechselt die Farbe der Suspension von gelb nach weiß und nach Abtrennen von nicht umgesetztem Formaldehyd kann weißes kristallisiertes $(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni(CO)}_2^{157}$ isoliert werden. Dagegen reagiert Paraformaldehyd bei -10°C nicht mit $(\text{CDT})\text{Ni(PMe}_3)$ und überschüssigem Phosphan. Oberhalb -10°C zersetzt sich der Eduktkomplex unter Schwarzfärbung.

Diese Versuche zeigen, daß offensichtlich Phosphan-Nickel(0)-Komplexe mit Paraformaldehyd unter Dehydrierung des CH_2O reagieren. Bianchini und Mitarbeiter erhielten bei der Umsetzung von $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Ni}$ mit monomerem Formaldehyd ebenfalls keinen CH_2O - π -Komplex sondern isolierten paramagnetisches $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Ni(CHO)}$ und $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{Ni(CO)}^{158}$.



Diese Erkenntnisse führten zu der Frage, ob ein Ligand, der aber im Gegensatz zu dem reinen Donor TMEDA sowohl Donor- als auch Akzeptoreigenschaften besitzt, wie z. B. 2,2'-Bipyridin, einen Nickel(0)-Formaldehyd-Komplex stabilisieren kann. Die Umsetzung von $(\text{bipy})\text{Ni(COD)}$ bzw. $(\text{bipy})\text{Ni(C}_2\text{H}_4)$ mit Paraformaldehyd liefert aber als Produkte nur rotes $(\text{bipy})\text{Ni(CO)}_2$ bzw. grünes $(\text{bipy})_2\text{Ni}$. Ebenso wird bei der reduktiven Eliminierung

von Butan aus (bipy)Ni(C₂H₅)₂ mit Paraformaldehyd nur der Dicarboxyl-Komplex gebildet, während die Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen wie Maleinsäureanhydrid zu π -Komplexen führt^[21].



Im weiteren sollte versucht werden, ob sich möglicherweise ausgehend von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) Nickel(0)-Formaldehyd-Komplexe herstellen lassen.

VII.2. Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) mit Phosphanen

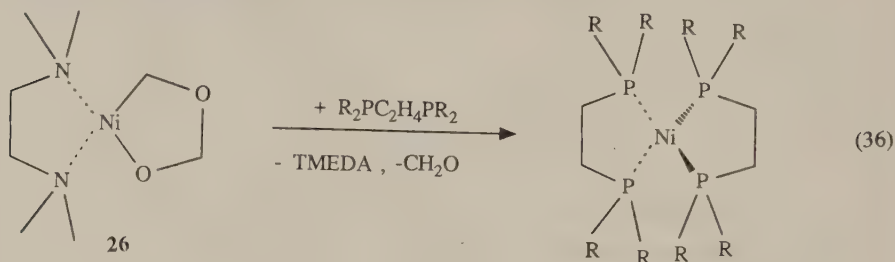
Da sich Chelatamine zur Stabilisierung des Systems Ni(0)-Formaldehyd bewährt haben, wurde zuerst versucht, das Chelatamin durch einen zweizähligen Phosphanliganden zu ersetzen.

Setzt man eine THF-Lösung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O)(26) bei -78°C mit einer äquimolaren Menge Me₂PC₂H₄PMe₂ (dmpe) um, wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes innerhalb einer Stunde von lindgrün nach gelb. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung war aber nur das Signal des (dmpe)₂Ni zu sehen.

Bei der Umsetzung von 26 mit Ph₂PC₂H₄PPh₂ (dppe) muß der Ansatz auf -20°C

erwärmt werden, bis eine sichtbare Reaktion (Farbwechsel von lindgrün nach orange) eintritt. Jedoch kann ebenfalls nur der Bis(chelatphosphan)Ni(0)-Komplex $(dppe)_2Ni$ isoliert werden.

Die Bildung der Bis(chelatphosphan)Ni(0)-Komplexe kann durch die außerordentliche thermodynamische Stabilität der Produkte erklärt werden.

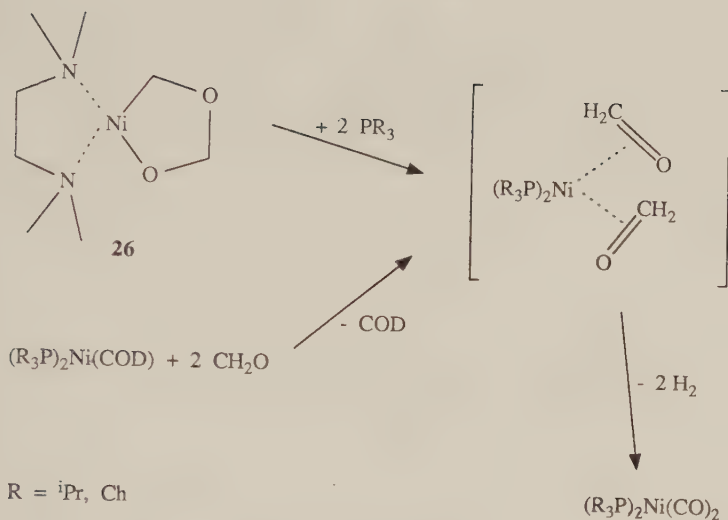


R = Me, Ph

In diesem Zusammenhang war zu prüfen, ob einzähnige Phosphane unter analogen Bedingungen ebenfalls keine Formaldehyd-Komplexe liefern.

Setzt man Lösungen von **26** in THF mit PPh_3 , PCH_3 oder P^iPr_3 bei $-20^\circ C$ um, so ändert sich die Farbe des jeweiligen Reaktionsansatzes innerhalb von Stunden (P^iPr_3) bzw. Tagen (PPh_3 und PCH_3). Die Reaktionen konnten auch ^{31}P -NMR-spektroskopisch anhand der Abnahme der Intensität des Eduktphosphan-Signals verfolgt werden. Nach beendeter Umsetzung lassen sich $(PPh_3)_3Ni(CO)$, $(PCH_3)_2Ni(CO)_2$ und $(P^iPr_3)_2Ni(CO)_2$ in guten Ausbeuten isolieren. Die Bildung eines Formaldehyd-Komplexes konnte auch bei Variation des Lösungsmittels (Toluol statt THF) sowie der Reaktionstemperatur ($-78^\circ C$ bis $-10^\circ C$) nicht beobachtet werden.

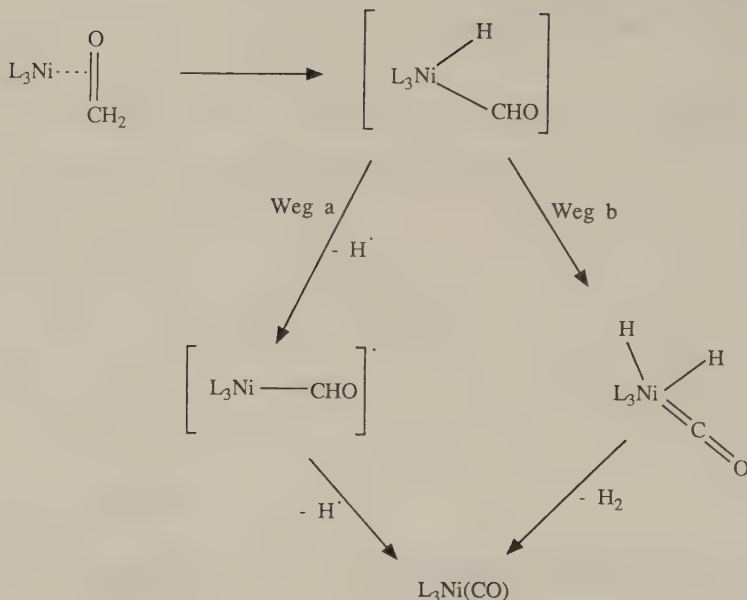
Die Bildung der Dicarbonyl-Komplexe kann so gedeutet werden, daß ein Bisphosphan-Nickel-Bisformaldehyd-Komplex, der durch Ligandenaustauschreaktion von **26** mit zwei Phosphanen entsteht, thermodynamisch nicht stabil ist. Diese Zwischenstufe zersetzt sich unter Abgabe von zwei H_2 zum Dicarbonyl-Komplex.



Schema 2: Bildung von Dicarbonylkomplexen aus 26

Da bei Umsetzungen von Bisphosphan-Ni(0)-Komplexen mit Formaldehyd ebenfalls Dicarbonyl-Komplexe resultieren, erscheint es plausibel, auch für diese Reaktionen eine $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\eta^2\text{-CH}_2\text{O})_2$ -Zwischenstufe zu postulieren.

Der Mechanismus der Dehydrierung des komplex-gebundenen Formaldehyds kann nach Bianchini und Meli durch zweifache Wasserstoff-Radikal Abspaltung eines Nickel-Formyl-Hydrid-Komplexes erklärt werden (Schema 3, Weg a). Ebenso ist nach oxidativer Addition eine α -H-Eliminierung nicht auszuschließen.



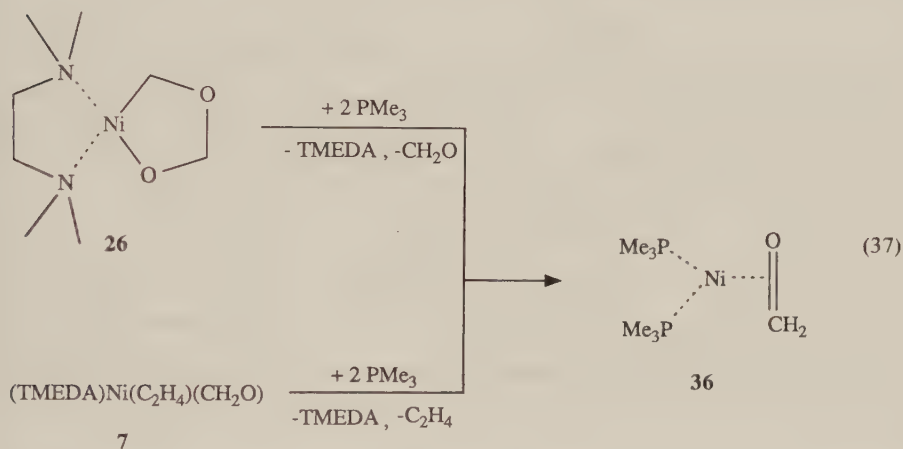
Schema 3: Dehydrierung des komplexgebundenen Formaldehyds

VII.3. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (36)

Die Bildung der Dicarbonyl-Komplexe bei der Reaktion von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Phosphanen könnte u. a. auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein. Sterisch wenig anspruchsvolle Phosphane wie PEt_3 bzw. PMe_3 waren daher ebenfalls mit 26 umzusetzen. Während 26 mit PEt_3 uneinheitlich reagiert - im ^{31}P -NMR-Spektrum eines Reaktionsansatzes konnten bis zu 7 Komponenten nachgewiesen werden - zeigt sich mit PMe_3 ein ganz anderes Bild.

Eine lindgrüne THF-Lösung von 26 färbt sich bei der langsamen Zugabe einer doppelt

äquimolaren Menge PMe_3 bei -20°C gelb. Nach Filtration von sich bildendem polymerem Formaldehyd wird der Ansatz im Vakuum eingeengt und anschließend mit Pentan versetzt; dabei fallen gelbe Kristalle von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (**36**) in guter Ausbeute an. **36** bildet sich auch, wenn eine etherische Lösung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**7**) bei -30°C mit einer doppelt äquimolaren Menge PMe_3 versetzt wird. Nach Einengen des Reaktionsansatzes kristallisiert **36** bei -78°C in großen gelben Kuben.



36 ist in Pentan wenig aber in Ether und THF gut löslich. Der Feststoff als auch eine Lösung von **36** in THF zersetzen sich oberhalb -10°C unter Schwarzfärbung.

Im IR-Spektrum (KBr, -45°C) erkennt man neben den Banden für den Phosphan-Liganden eine starke Absorption bei $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$, die der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des π -Liganden zugeordnet werden kann.

Im $32.4 \text{ MHz } ^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **36** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ findet man bei -80°C das erwartete AB-Spinsystem bei $\delta = -6.6$ sowie -18.9 ppm (jeweils d, $J(\text{PP}) = 57 \text{ Hz}$).

Im 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum findet man neben den Doublets für die Protonen der PMe_3 -Gruppen ($\delta = 1.14$ ppm, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.2$ Hz; $\delta = 1.12$ ppm, $^2\text{J}(\text{PH}) = 6.4$ Hz) ein Triplett bei $\delta = 3.64$ ppm, das den Protonen des komplexierten Formaldehyd zuzuordnen ist. Damit sind die Wasserstoffatome des CH_2O in **36** wesentlich stärker abgeschirmt als die in $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2\text{O}) = 4.45$ ppm), was auf das Fehlen eines zweiten π -Liganden zurückzuführen ist.

Die verstärkte Abschirmung der Atome des Formaldehyd-Liganden ist auch im 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **36** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -80°C sichtbar. Mit $\delta = 70.9$ ppm ist das Signal gegenüber dem korrespondierenden Signal im Spektrum von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ ($\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2\text{O}) = 82.86$ ppm) um mehr als 10 ppm zu höherem Feld verschoben. Die zwei C-P-Kopplungen ($\text{J}(\text{CP}_{\text{trans}}) = 17.8$ Hz, $\text{J}(\text{CP}_{\text{cis}}) = 2.5$ Hz) können so interpretiert werden, daß der Formaldehyd-Ligand bei der Meßtemperatur nicht mehr um die Bindungsachse zum Metall rotiert und **36** trigonal planar aufgebaut ist. Eine quasi tetraedrische Koordination sollte auch aufgrund theoretischer Berechnungen³⁴⁾ auszuschließen sein.

VII.4. Kristallstruktur von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (**36**)

$(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (**36**) wurde aus Ether bei -20°C bis -78°C umkristallisiert. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 12 wiedergegeben. In den Tabellen 7 und 8 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengefaßt.

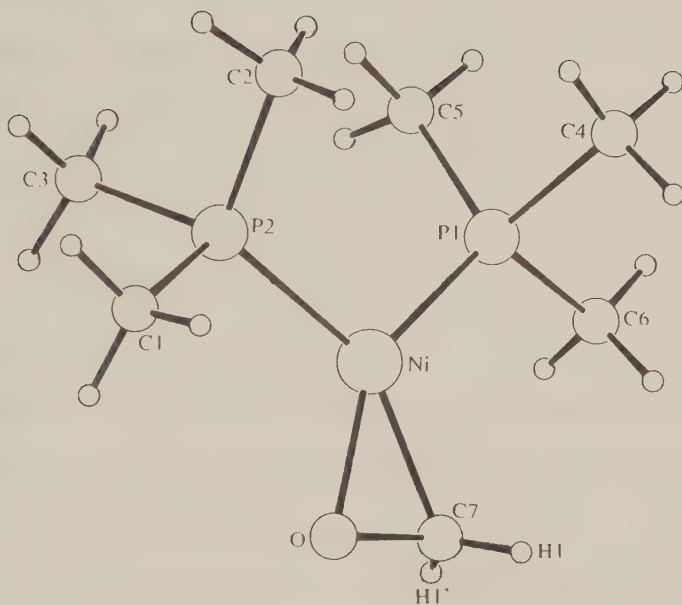


Abb. 12: Kristallstruktur von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (36)

Tab. 7: Ausgewählte Bindungsabstände in $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (36) in Å. Standardabweichungen in ()

Ni - P1	2.136(1)	Ni - H1	2.453
Ni - P2	2.186(1)	Ni - H1'	2.450
Ni - O	1.878(2)	C7 - H1	0.91(3)
Ni - C7	1.913(3)	C7 - H1'	0.95(3)
C7 - O	1.338(3)		

Tab. 8: Ausgewählte Winkel von **36** in °

P1 - Ni - P2	107.2	P1,P2,Ni/ Ni,O,C7	178.6
P1 - Ni - C7	105.6	O,C7/ C7,H1,H1'	27.7
P2 - Ni - O	105.9		
C7 - Ni - O	41.3		
H1 - C7 - H1'	114.3		

In **36** ist das Nickelatom von den beiden Phosphoratomen sowie dem Mittelpunkt der C=O-Bindung des Formaldehyd-Liganden pseudo-trigonal-planar umgeben. Zwischen den Ebenen P1 - Ni - P2 und Ni - O - C1 beträgt der Interplanarwinkel 178.6°. Die Nickel-Phosphor-Abstände unterscheiden sich mit 2.136(1) Å und 2.186(1) Å recht deutlich voneinander, liegen jedoch noch im erwarteten Bereich. Der kurze Ni-P1-Abstand kann durch den transständigen Sauerstoff erklärt werden. Die Abstände Ni - O (1.878(2) Å) und Ni - C1 (1.913(3) Å) sind gegenüber denen in (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) etwas verkürzt.

Im Formaldehyd-Liganden ist die C=O-Bindung (1.338 Å) deutlich länger als die des freien Liganden (1.209 Å). Auch gegenüber (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) ist eine geringfügige Aufweitung festzustellen. Dieser Befund korreliert mit der Hochfeldverschiebung der Signale des Formaldehyd-Liganden im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum.

Der side-on gebundene CH₂O-Ligand ist nicht mehr planar. Die H-Atome sind um 27.7° aus der Ebene - und zwar vom Metall weg - abgelenkt, d. h. das C-Atom ist partiell nach sp³ umhybridisiert.

VIII. Conclusio

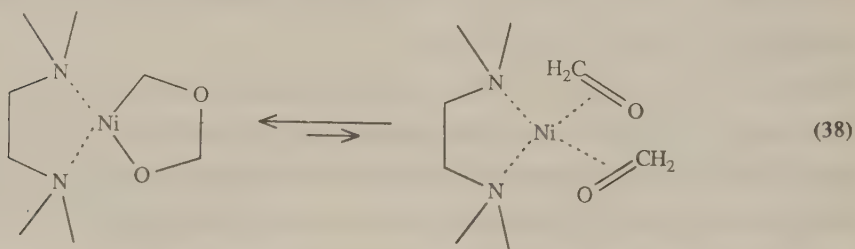
Bei der katalytischen Hydrierung von CO mittels Übergangsmetallen werden π -Komplexe des Formaldehyds als mögliche Zwischenstufen diskutiert⁷³⁾. Es stellte sich in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, im System Ni(0)/Formaldehyd nach derartigen Zwischenstufen zu suchen und sie auf ihre chemische Reaktivität zu untersuchen.

Monomerer Formaldehyd, der nach der Methode von Walker¹⁵⁹⁻¹⁶⁰⁾ zugänglich ist, polymerisierte trotz Stabilisierung als etherische Lösung bei der Zugabe zu Ni(0)-Komplexen sofort zu dem in Ether unlöslichen α -Polyoxymethylen. Bei den beschriebenen Synthesen wurde Paraformaldehyd eingesetzt, da dieser in etherischer Lösung - wenn auch langsam - monomerisiert. Die bei der Depolymerisation freigesetzten H₂O-Spuren stören nach Vorversuchen nicht.

Setzt man Lösungen von Ni(C₂H₄)₃ mit Aminen und Paraformaldehyd um, können in guten Ausbeuten die thermolabilen Komplexe (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**7**) und (C₇H₁₃N)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (**24**) hergestellt werden. Während (PMe₃)₄WH₂(CH₂O) (**19**) mit Ethen in den Oxametallacyclopentan-Komplex W(OCH₂CH₂CH₂)(PMe₃)₂(C₂H₄)₂ überführt wird⁹²⁾, kann eine vergleichbare C-C-Verknüpfung der beiden π -Liganden unter Ausbildung eines gleichartigen Produktes bei **7** und **24** nicht festgestellt werden. Ebenso werden die beiden Ni(0)-Ethen-Formaldehyd-Komplexe mit H₂ nicht in Hydroxymethyl-Nickel-Komplexe überführt, wie dies von Henrici-Olivé und Olivé⁷³⁾ in ihrem Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese postuliert wurde.

CH₂O reagiert unter oxidativer Addition mit Ni(CDT) in Gegenwart von TMEDA zu (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (**26**). Das Reaktionsverhalten von **26** gegenüber anderen Substraten zeigt einige Besonderheiten auf, die für Nickel(II)-Verbindungen untypisch sind. Während die Umsetzungen von **26** mit elektronenarmen Alkenen und Alkinen wie

Acrylsäuremethylester, Tetrafluorethen oder Acetylendicarbonsäuredimethylester wie erwartet zu π -Komplexen führt, bildet sich bei der Umsetzung mit Butadien unter C-C-Verknüpfung von C_4H_6 und CH_2O das cis/trans Isomerengemisch von Bis[μ -[(3,4,5- η)-3-pentenolato-O]]bis(formaldehyd)dinickel (30). Die Bildung von 30 kann nur erklärt werden, wenn eine (TMEDA)Ni(CH_2O)₂-Zwischenstufe postuliert wird. Danach stehen der π -Komplex (TMEDA)Ni(CH_2O)₂ und das Nickela-2,4-dioxolan (TMEDA)Ni(CH_2OCH_2O) im Gleichgewicht, da der π -Komplex auch bei der Synthese von 26 als Zwischenstufe angenommen werden muß. Dabei liegt das Gleichgewicht zwischen π -Komplex und σ -Komplex vermutlich ganz auf der Seite des σ -Komplexes, wie dies auch von Grubbs et al.¹¹⁸⁾ für phosphanstabilisierte Ni(C_2H_4)₂- bzw. Ni($CH_2CH_2CH_2CH_2$)-Komplexe gezeigt werden konnte.



26 reagiert mit 2,3-Dimethylbutadien zu dem zu 30 analogen Verknüpfungsprodukt Bis[μ -[(3,4,5- η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]]bis(formaldehyd)dinickel (31). In 30 und 31 ist erstmals ein η^3 -Allyl-Nickel-Komplex durch einen weiteren π -gebundenen Liganden stabilisiert, während bisher nur monomere¹⁶¹⁾ oder dimere¹⁶²⁾ phosphanstabilisierte η^3 -Allyl-Nickel-Komplexe bekannt sind. 30 und 31 lassen sich ebenfalls nicht mit H_2 in Hydroxymethyl-Nickel-Verbindungen überführen.

Vermutlich tritt die (TMEDA)Ni(CH_2O)₂-Zwischenstufe auch bei der Umsetzung von 26 mit Phosphanen auf. Interessant ist, daß nur mit PMe_3 ein Formaldehyd- π -Komplex

gebildet wird, während mit anderen einzähnigen Phosphanen nach H_2 -Eliminierung Dicarboxyl-Komplexe entstehen. Demnach zerfällt das koordinierte CH_2O in CO und H_2 , nachdem der Amin-Ligand in **26** gegen Phosphane substituiert wurde. Diese Zersetzung des CH_2O wurde auch bei der Umsetzung von phosphanstabilisierten Ni(0)-Komplexen mit Paraformaldehyd beobachtet. Die Zersetzung in CO und H_2 , die eine endotherme Reaktion darstellt ($\Delta H = 12.5 \text{ kJ/Mol}$)³⁹⁾, wird sonst erst oberhalb 400°C ¹⁶³⁻¹⁶⁴⁾ bzw. an feinverteiltem Platin, Palladium oder Nickel ab ca. 150°C ¹⁶⁵⁾ gefunden. Bei der Umsetzung von **26** mit Chelatphosphanen bilden sich unter Verdrängung aller Liganden die thermodynamisch stabilen Bis(chelatphosphan)nickel-Komplexe $(\text{dmpe})_2\text{Ni}$ und $(\text{dppe})_2\text{Ni}$.

Die Bildung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{O})$ (**33**) bei der Umsetzung von **26** mit CO_2 kann ebenfalls über die $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})_2$ -Zwischenstufe erklärt werden. Das Produkt mit Nickela-2,4-dioxolan-3-on-Struktur ist bei der Reaktion zu erwarten, da die C-C-Verknüpfung zweier positiv polarisierter C-Atome wenig begünstigt ist¹⁴⁰⁾.

Dagegen verläuft die Umsetzung von **26** mit CS_2 zu einem π -Komplex, was auf die geringere Elektronegativität des Schwefels zurückgeführt werden kann.

Bei der Reaktion von **26** mit dem elektronenarmen Alken Tetrafluorethen bildet sich der bei Raumtemperatur stabile Komplex $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$. Da aminstabilisierte Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe bisher nicht bekannt sind, war es von Interesse, weitere π -Komplexe herzustellen und deren Chemie zu untersuchen.

IX. Tetrafluorethen als Ligand

IX.1. Allgemeines

Tetrafluorethen ist ein farbloses, geruchloses, brennbares Gas mit einem Schmelzpunkt von -142.5°C und einem Siedepunkt von -75.6°C . C_2F_4 wurde erstmals von Ruff et al. aus CF_4 im Lichtbogen hergestellt¹⁶⁶⁾. Heute wird es großtechnisch durch Pyrolyse von CHF_3 oder CHClF_2 an Silber- oder Platin-Katalysatoren bei normalem oder reduziertem Druck im Temperaturbereich von 600 bis 900°C gewonnen¹⁶⁷⁻¹⁶⁹⁾. Nach destillativer Aufarbeitung ist das TFE hochrein; zur Lagerung wird jedoch Limonen oder ein anderer Polymerisationsinhibitor zugesetzt.

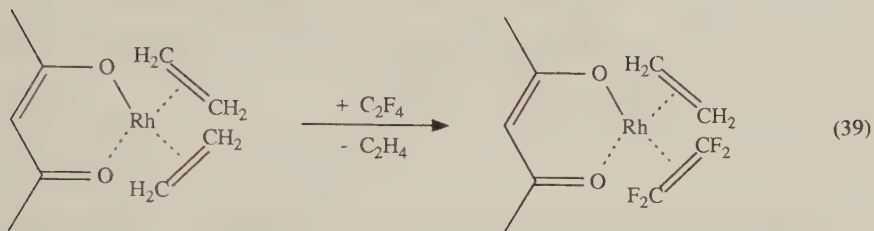
Selbst in Abwesenheit von Luftsauerstoff kann C_2F_4 unter Druck bei Temperaturen oberhalb -20°C explosionsartig zerfallen, so daß es nur bei Normaldruck im Labor gehandhabt werden sollte.

Industriell wird C_2F_4 nahezu ausschließlich bei der Produktion von Fluorpolymeren eingesetzt¹⁶⁷⁻¹⁶⁸⁾. PTFE, Polytetrafluorethen, ist der mengenmäßig bedeutenste Fluorkunststoff, der sich durch große thermische Belastbarkeit (-200°C bis 260°C), hohes Molekulargewicht (10^6 bis 10^7 g) sowie Chemikalienbeständigkeit auszeichnet. Da der Nichtleiter PTFE nicht entflammbar ist, wächst die Anwendungsbreite dieses Fluorpolymers von Jahr zu Jahr.

IX.2. Metallorganische Reaktionen des C_2F_4

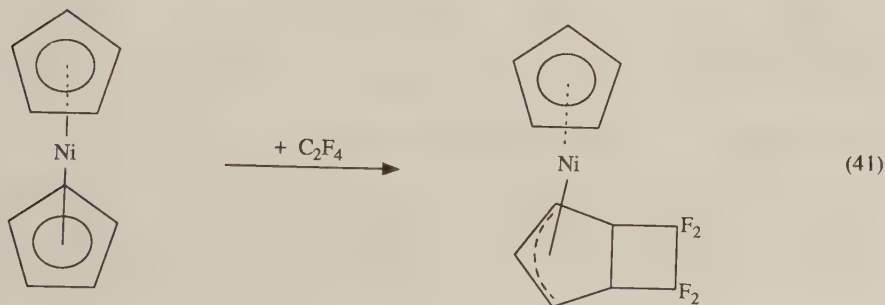
Seit Beginn der 60er Jahre wird auch die metallorganische Chemie des C_2F_4 intensiv untersucht¹⁹⁾. So führt die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Tetrafluorethen unter oxidativer Addition zu $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ ¹⁷⁰⁾, während bei Rhodium(I)bis(ethen)-Komplexen ein C_2H_4 durch C_2F_4 ohne anschließende Ausbildung eines Rhodacyclopentans ausgetauscht

werden kann¹⁷¹⁾. Nach Insertion von C_2F_4 in eine Mangan-Hydrid-Bindung kann (1,1,2,2-Tetrafluorethyl)manganpentacarbonyl isoliert werden¹⁷²⁾.



Binäre TFE-Ni(0)-Komplexe $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ ($n = 1, 2$ oder 3) konnten durch Metallverdampfung hergestellt und in einer Ar-Matrix bei 15 K charakterisiert werden¹⁷³⁾. Aufgrund der niedrigen Zersetzungstemperaturen (37 K) konnten jedoch keine chemischen Reaktionen mit diesen labilen Komplexen durchgeführt werden. Setzt man eine Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit C_2F_4 um, bilden sich farblose Nadeln - vermutlich der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{C}_2\text{F}_4)_-$, die in isolierter Form oberhalb 0°C explosionsartig zerfallen und spektroskopisch noch nicht näher charakterisiert werden konnten^{174a)}.

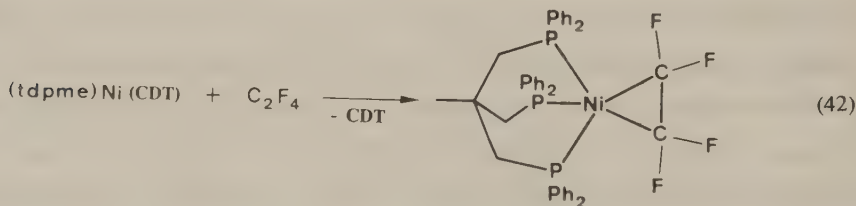
Läßt man C_2F_4 auf Cp_2Ni einwirken, kann in geringen Ausbeuten ein 2 + 2-Cycloadditionsprodukt isoliert werden¹⁷⁵⁾.



Die Bildung eines Nickelaoctafluorocyclopentan-Strukturelementes wird bei Umsetzungen von Bisphosphan-Ni-COD-¹⁷⁶⁾, Tetrakisphosphan-Ni-¹⁷⁶⁾, Tetrakisarsan-Ni-¹⁷⁷⁾, Tetrakisisonitril-Ni-¹⁷⁸⁾ sowie Trisphosphit-Ni-Komplexen¹⁷⁹⁾ mit C_2F_4 gefunden (vergl. S. 4).

Nach Parshall und Jones soll sich aus $(PPh_3)_2Ni(C_2H_4)$ und C_2F_4 bei Raumtemp. in bisher ungeklärter Weise $(PPh_3)_3Ni(C_2F_4)$ ¹⁷¹⁾ bilden.

Demgegenüber bilden sich $\eta^2-C_2F_4$ -Komplexe bei der Reaktion von Ni(0)-Komplexen mit C_2F_4 bei Anwesenheit dreizähliger Liganden wie CDT¹⁸⁰⁾ sowie 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (tdpme)¹⁸¹⁾. Während das $(CDT)Ni(C_2F_4)$ (37) bisher nicht näher charakterisiert worden ist, zeigt die Röntgenstrukturanalyse des $(tdpme)Ni(C_2F_4)$ ein tetraedrisch koordiniertes Nickel-Zentralatom mit π -gebundenem C_2F_4 -Ligand¹⁸²⁾.

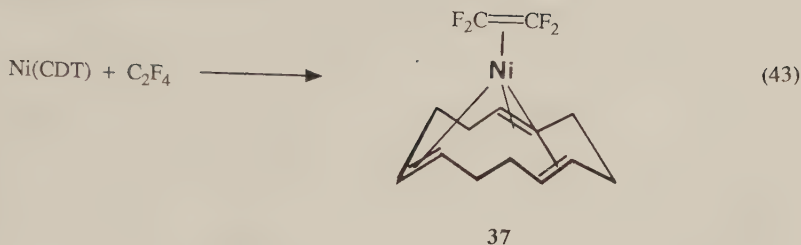


Wie erwähnt, steht eine eindeutige Charakterisierung von $(CDT)Ni(C_2F_4)$ (37) noch nicht zur Verfügung. Im folgenden werden daher zunächst die Spektren von 37 diskutiert.

IX.3. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $(CDT)Ni(C_2F_4)$ (37)

Leitet man in eine etherische Suspension von $Ni(CDT)$ bei $-78^\circ C$ C_2F_4 ein, wechselt die Farbe des Reaktionsansatzes langsam von rot nach gelb. Nach Filtration kann das Produkt $(CDT)Ni(C_2F_4)$ (37)¹⁸⁰⁾ in guten Ausbeuten isoliert werden.

37 stellt damit einen Additionskomplex des $Ni(CDT)$ dar. Bisher bekannte Additionskomplexe sind die von G. Wilke und Mitarbeitern synthetisierten $(CDT)Ni(CO)$ ¹⁵⁶⁾ und $(CDT)Ni(PR_3)$ ^{156,183)} sowie der sehr temperaturlabile Komplex $(CDT)Ni(\eta^2-C_4H_6)$ ¹⁸⁴⁾.



Gelbes **37** ist bis -50°C stabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur unter Braunfärbung. Die Substanz ist in Pentan und Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich.

Im IR-Spektrum (KBr, -50°C) sind die Banden bei $\nu = 980$ und 1010 cm^{-1} den C-F-Schwingungen des komplexgebundenen C_2F_4 zuzuordnen. In freiem C_2F_4 werden die C-F-Schwingungsbanden bei 1340 und 778 cm^{-1} (Raman-aktiv) sowie bei 1337 und 1186 cm^{-1} (IR-aktiv) gefunden¹⁷⁴⁾. Die Doppelbindungen des CDT-Ringes absorbieren bei 1555 cm^{-1} .

Im $200\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (-80°C) einer Lösung von **37** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ erkennt man eine Signalgruppe bei $\delta = 2.1\text{ ppm}$, die den Protonen der CH_2 -Gruppen des komplexierten CDT zugeordnet werden kann. Für die olefinischen Protonen finden sich zwei Multipletts bei $\delta = 5.84$ und 5.23 ppm . Aufgrund des tetrahedralen Komplexaufbaues kann das Signal bei $\delta = 5.84\text{ ppm}$ den drei Protonen zugeordnet werden, die in Richtung des Zentralatoms liegen, während die auf der Nickel-abgewandten Seite liegenden Protonen mit $\delta = 5.23\text{ ppm}$ stärker abgeschirmt sind¹⁸⁵⁾.

Die Tieffeldverschiebung der olefinischen Resonanzen kann durch die Komplexbildung des elektronenarmen C_2F_4 erklärt werden (vergl. Tab. 9). Es zeigt sich, daß C_2F_4 ein viel stärkerer π -Akzeptor ist als CO; demgegenüber fungiert PMe_3 als Donor.

Tab. 9: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten des CDT-Liganden in $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$, $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{CO})^{186}$ und $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{PMe}_3)^{187}$

	$(\text{CDT})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$	$(\text{CDT})\text{Ni}(\text{CO})$	$(\text{CDT})\text{Ni}(\text{PMe}_3)$
$\delta_{\text{H}}(\text{HC=})$	5.84, 5.23	5.35, 4.54	4.17, 4.12
$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_{2\text{equa.}})$	2.1	2.07	1.94
$\delta_{\text{H}}(\text{CH}_{2\text{axial}})$	2.1	1.92, 1.44	1.82, 1.05
$\delta_{\text{C}}(\text{HC=})$	117.1, 115.2	99.0, 97.5	88.7, 87.4
$\delta_{\text{C}}(\text{CH}_2)$	36.2, 33.8	40.2, 37.0	39.8, 38.4

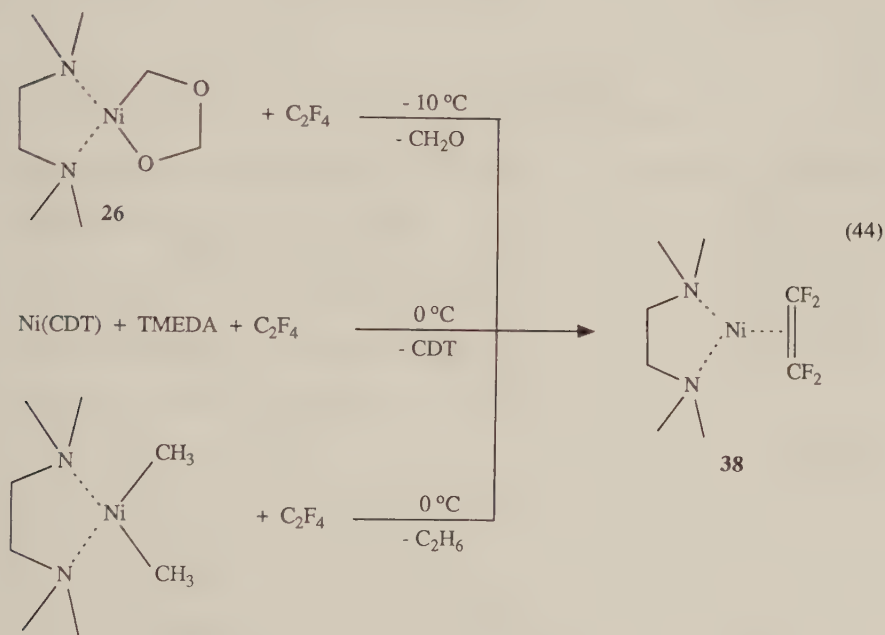
Die im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete Entschirmung spiegelt auch das 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum wider. Die Methin-Kohlenstoffe geben Signale bei $\delta = 117.2$ ($^1\text{J}(\text{CH}) = 146$ Hz) und 115.2 ppm ($^1\text{J}(\text{CH}) = 152$ Hz), während die Resonanzen für $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{CO})$ und $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{PMe}_3)$ unterhalb 100 ppm liegen. Die Signale bei $\delta = 36.2$ und 33.8 ppm können den Methylengruppen des CDT-Liganden zugeordnet werden. Für das komplexierte C_2F_4 sieht man im Spektrum von $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (37) ein Signal bei 110.7 ppm ($^1\text{J}(\text{CF}) = 356$ Hz).

Im weiteren sollte versucht werden, zur Synthese weiterer $\eta^2\text{-C}_2\text{F}_4$ -Komplexe Amine als Gegenliganden zu testen, da diese aufgrund der Donoreigenschaften stabilere π -Komplexe liefern sollten, zumal $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ herstellbar ist (vergl. IV.5.).

5. Amin-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe

5.1. Synthese von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38)

Wie schon in Kapitel IV. 5. gezeigt, reagiert eine THF-Lösung von (TMEDA)-Ni(CH₂OCH₂O) (26) bei -10°C bis 0°C mit einem Überschuß C₂F₄ unter reduktiver Eliminierung von Formaldehyd zu (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38). 38 ist auch durch Umsetzung von Ni(0)-Komplexen wie Ni(C₂H₄)₃, Ni(CDT), Ni(COD)₂, (TMEDA)Ni(CH₂=COOMe)₂ (6) oder [(TMEDA)Ni(η²-C₄H₆)]₂(μ-η²,η²-C₄H₆) (5) mit TMEDA und C₂F₄ herstellbar. Kaschube konnte in unserem Arbeitskreis ebenfalls zeigen, daß (TMEDA)Ni(CH₃)₂ mit C₂F₄ ebenfalls zu 38 reagiert⁹⁾.



Bei der Umsetzung der Ni(0)-Komplexe mit C_2F_4 zeigen sich deutliche Reaktivitätsabstufungen. So reagieren $Ni(C_2H_4)_3$ sowie der überbrückte Butadien-Komplex **5** bereits bei $-78^\circ C$, während für $Ni(CDT)$ und $(TMEDA)Ni(AME)_2$ bei einer Reaktionszeit von einigen Minuten eine Temperatur von $0^\circ C$ erforderlich ist. Demgegenüber dauert die Umsetzung ausgehend von dem sehr stabilen $Ni(COD)_2$ bei Raumtemp. 15 Stunden.

38 ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich. Die Substanz zersetzt sich bei $112^\circ C$ unter Abscheidung von elementarem Nickel. Während grobkristallines **38** einige Stunden O_2 -stabil ist, verpufft feinkristallines $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ mit Spuren von Sauerstoff.

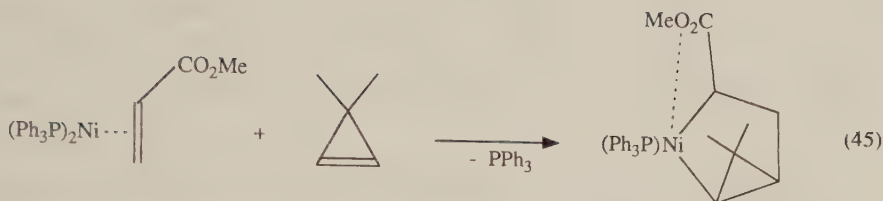
Zur chemischen Charakterisierung von **38** wurden Umsetzungen mit CO, Phosphit, bipy sowie Alkenen und Alkinen durchgeführt.

Eine THF-Lösung von **38** nimmt bei Raumtemp. langsam 3.9 Moläquivalente CO auf. In der gelbgrünen Reaktionslösung wurde $Ni(CO)_4$ IR-spektroskopisch nachgewiesen. Die Verdrängung aller Liganden in **38** mit $P(Ph)_3$ setzt bei $80^\circ C$ ein. Das abgespaltene Tetrafluorethen wurde in über 85%-iger Ausbeute nachgewiesen. Auch mit anderen Phosphiten gelingt es nicht, nur den TMEDA-Liganden zu substituieren.

Setzt man dagegen **38** mit bipy um, erhält man nahezu quantitativ $(bipy)Ni(C_2F_4)$, das kürzlich von Binger und Mitarbeitern durch Umsetzung von $(bipy)Ni(COD)$ mit TFE synthetisiert werden konnte¹⁸⁸⁾. Mit 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien reagiert **38** nicht.

Auf die Umsetzung mit Phosphanen wird in Kapitel XI. näher eingegangen.

Es stellte sich die Frage, ob die Umsetzungen von **38** mit Alkenen zu gemischten Nickelacyclopentanen führt, die erstmals von Binger et al.¹⁸⁹⁾ bei der Umsetzung von $(PPh_3)_2Ni(AME)$ mit 3,3-Dimethylcyclopropan gefunden wurden.



Doch selbst nach mehrtägigem Rühren einer Lösung von **38** in THF mit Styrol, Butadien (3 atm), 2,3-Dimethylbutadien (68°C), Allen, 2,5-Dimethylhexa-2,3,4-trien oder dem Heteroallen CO₂ konnte keine Reaktion festgestellt und der Eduktkomplex nahezu quantitativ zurückgewonnen werden. Ebenso reagiert **38** nicht mit substituierten Alkinen wie Tolan, Phenylacetylen, Butin-2 oder Hexin-1. Auf die Umsetzung von **38** mit C₂H₂ zu (TMEDA)Nickel-4,4,5,5-tetrafluorocyclopenten wird in Kapitel X.5. eingegangen.

X.2. Synthese weiterer aminstabilisierter Ni(C₂F₄)-Komplexe

Neben TMEDA wurden auch andere Amine für die Synthese von Ni(C₂F₄)-Komplexen eingesetzt. Es sollte dabei überprüft werden, ob bei Einsatz von tertiären und primären bzw. einzähnigen und mehrzähnigen Amin-Liganden Reaktivitätsunterschiede auftreten.

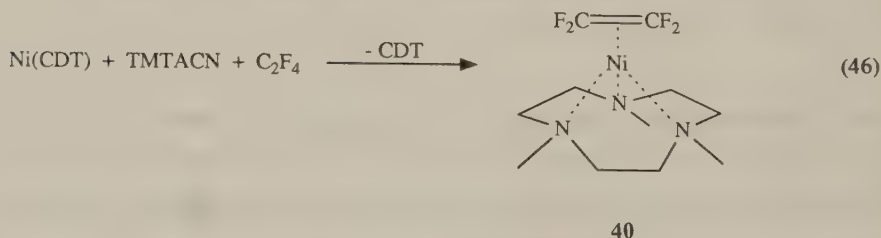
N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin

Setzt man Ni(C₂H₄)₃, Ni(CDT) oder Ni(COD)₂ mit PMDTA und C₂F₄ um, erhält man in guten Ausbeuten (PMDTA)Ni(C₂F₄)(**39**). **39** bildet sich unter gleichen Reaktionsbedingungen ausgehend von Ni(C₂H₄)₃ und Ni(CDT) schneller als (TMEDA)Ni(C₂F₄) (**38**). Bei der Umsetzung von Ni(COD)₂ bedarf es einer Reaktionszeit von 48 h. **39** zersetzt sich bei 47°C unter Abscheidung von Nickel. Die Umsetzung einer THF-Lösung von **39** mit CO zu Ni(CO)₄ erfolgt schon bei -78°C. Mit P(OPh)₃ läßt sich der π-Ligand quantitativ freisetzen. Bei Raumtemp. reagiert **39** mit TMEDA unter Substitution des Amin-Ligan-

den zu $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$.

N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (TMTACN)

TMTACN*, das hauptsächlich zur Komplexierung von Übergangsmetallen in höheren Oxidationsstufen verwendet wird¹⁹⁰), reagiert mit $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ und C_2F_4 in guten Ausbeuten zu $(\text{TMTACN})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**40**). **40** ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich. Oberhalb 150°C zersetzt sich der Komplex. **40** ist außerdem der einzige aminstabilisierte $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplex, der im Massenspektrum unzersetzt verdampft und unter C_2F_3 - und C_2F_4 -Abspaltung fragmentiert.



1-Azabicyclo[2.2.2]octan

Setzt man eine Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit einer doppelt äquimolaren Menge 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) und C_2F_4 um, kann in sehr guten Aubeuten $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**41**) isoliert werden. Bei Verwendung von $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Ausgangsverbindung ließ sich keine Reaktion beobachten. Die Löslichkeit von **41** in organischen

* *N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt zur Verfügung gestellt.*

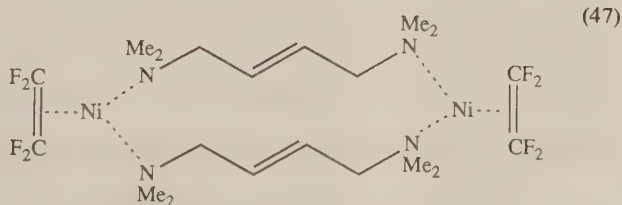
Lösungsmitteln ist geringer als die des entsprechenden TMEDA-Komplexes.

Wird dagegen $(C_7H_{13}N)Ni(C_2H_4)_2$ (7) bei $-78^\circ C$ mit Tetrafluorethen umgesetzt, bildet sich ebenfalls der Diamin-Ni-Komplex **41**. Zudem entstehen die hochexplosiven $Ni(C_2H_4)_{3-x}(C_2F_4)_x$ -Komplexe.

Während sich festes **41** oberhalb $148^\circ C$ unter Abscheidung von elementarem Nickel zersetzt, sind Lösungen in THF oder Toluol nur bis $-70^\circ C$ stabil. Oberhalb dieser Temperatur färben sich die gelben Lösungen dunkelbraun. Das Produkt der thermischen Zersetzung weist laut mikroanalytischem Befund wechselnde Ni:N:F-Verhältnisse auf.

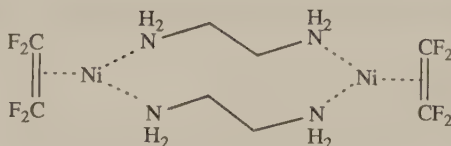
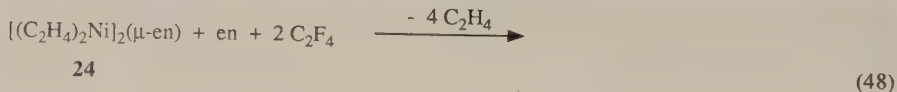
trans-N,N,N',N'-Tetramethylbut-2-en-1,4-diamin (TMEDA)

Wird eine Lösung von $Ni(C_2H_4)_3$ oder $Ni(CDT)$ in Ether bzw. eine Suspension von $Ni(COD)_2$ in THF mit TMEDA und C_2F_4 versetzt, wird ein gelber Niederschlag der Zusammensetzung $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ (**42**) isoliert. Da die Substanz selbst in THF wenig löslich ist, liegt **42** vermutlich wenigstens dimer vor. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte eine kryoskopische Molmassenbestimmung nicht durchgeführt werden; im Massenspektrum konnten nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.



Ethylendiamin (en)

Wird eine etherische Suspension von $[(C_2H_4)_2Ni]_2(\mu-en)$ (**24**) mit en und C_2F_4 umgesetzt, bildet sich eine gelbbraune Suspension der Zusammensetzung $(en)Ni(C_2F_4)$. Höchstwahrscheinlich liegt **43** als dimeres $[(C_2F_4)Ni]_2(\mu-en)_2$ vor, da die Substanz selbst in THF nur wenig löslich ist. Sie zersetzt sich oberhalb $-30^\circ C$ unter Schwarzfärbung.



43

Alle aminstabilisierten $Ni(C_2F_4)$ -Komplexe sind bei Kontakt mit Luft äußerst pyrophor.

X.3. Vergleich der Aminliganden in **38** bis **43**

Die aminstabilisierten $Ni(C_2F_4)$ -Komplexe sind thermisch wesentlich stabiler als $(CDT)Ni(C_2F_4)$ (**37**).

Vergleicht man die verwendeten Amin-Liganden miteinander, ist festzustellen, daß tertiäre, chelatisierende Amine weitaus besser zur Stabilisierung des $Ni(C_2F_4)$ -Rumpfes geeignet sind als Chinuclidin oder en, die beide bei Raumtemp. instabile Komplexe ergeben.

Als bester Ligand erwies sich TMTACN. Die tetraedrische Struktur von **40** ergibt einen sehr stabilen 18e-Komplex. Dagegen ist der 18e-Komplex $(PMDTA)Ni(C_2F_4)$ (**39**) thermodynamisch weniger stabil als **40**, da PMDTA keinen makrocyclischen Effekt¹⁹¹⁾ zur

Stabilisierung beiträgt. Das C_2F_4 in **38** ist ähnlich fest koordiniert wie im TMTACN-Komplex. Die trigonal planare Koordinationsgeometrie konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden⁹⁾.

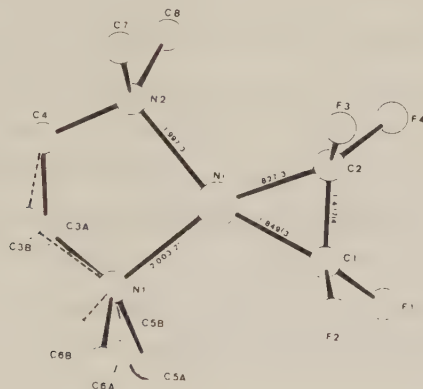


Abb. 13: Röntgenstruktur von $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ (**38**)⁹⁾

Ein ganz anderes Bild bietet sich bei **42**. Das $(TMBDA)Ni$ -Fragment würde in monomerer Form eine trans-Cyclohepten-Struktur besitzen. Da ein entsprechender Carbocyclus ebenfalls nicht bekannt ist¹⁹²⁾, muß für **42** die dimere Struktur $[(C_2F_4)Ni]_2(\mu-TMBDA)_2$ angenommen werden.

Der Komplex **43** ist vermutlich dimer, zumal auch der Edukt-Komplex dimer ist, so daß ein monomerer Aufbau von **43** sehr unwahrscheinlich erscheint. Die geringe thermische Stabilität von **43** läßt sich möglicherweise auf die fehlenden Alkylsubstituenten am Amin-Stickstoff zurückführen.

Ein Vergleich der zweizähligen Amin-Liganden mit Chinuclidin zeigt, daß in Lösung die Abspaltung des $C_7H_{13}N$ schon bei tiefen Temperaturen ($-70^\circ C$) erfolgt. Die geringe thermische Stabilität von **41** ist vermutlich auf das Fehlen des Chelateffektes zurückzuführen.

X.4. Spektroskopische Charakterisierung der aminstabilisierten $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe

In den IR-Spektren (KBr) der Komplexe 38 bis 43 ist eine schwache Bande bei ca. 1600 cm^{-1} der C=C-Valenzschwingung des komplexierten C_2F_4 zuzuordnen. Charakteristisch sind jedoch 2 sehr starke Banden bei ca. 1000 cm^{-1} , die durch $\nu_{\text{C-F}}$ -Schwingungen einer endständigen, komplexierten $=\text{CF}_2$ -Gruppe hervorgerufen werden (siehe Tab. 10). In den $200\text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($[\text{D}_8]\text{THF}$) findet man die Resonanzen der Amin-Liganden in den erwarteten Bereichen. Dem Spektrum von $[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-TMBDA})_2$ ist jedoch zu entnehmen, daß die C=C-Doppelbindung des Amin-Liganden nicht an das Nickel-Zentralatom komplexiert ist ($\delta(\text{C}=\text{C}_{\text{frei}}) = 5.58\text{ ppm}$; $\delta(\text{C}=\text{C}_{42}) = 5.57\text{ ppm}$). Die Spektren für $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ und $(\text{TMTACN})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ zeigen, daß jeweils alle 3 Stickstoffatome an das Zentralatom komplexiert sind.

Tab. 10: IR- und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten des C_2F_4 -Liganden in 38 bis 43 sowie 37

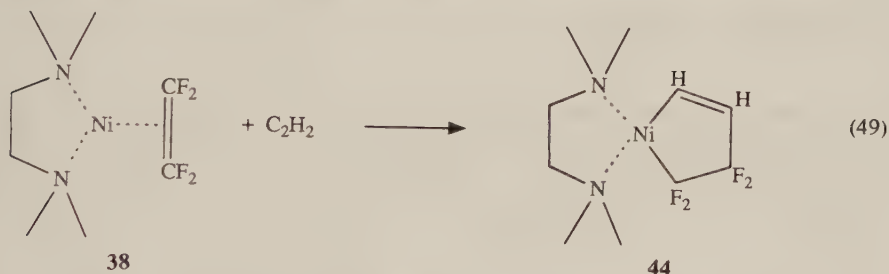
Name	$\nu(\text{C}=\text{C})[\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{C-F})[\text{cm}^{-1}]$	$\delta_{\text{C}}(\text{CF}_2=\text{CF}_2)[\text{ppm}]$
$(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$	1650	995,1020	109.6 ($^1\text{J}(\text{CF}) = 350\text{ Hz}$)
$(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$	1665	995,1020	108.9 ($^1\text{J}(\text{CF}) = 357\text{ Hz}$)
$(\text{TMTACN})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$	1600	960, 980	107.9 ($^1\text{J}(\text{CF}) = 358\text{ Hz}$)
$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$	1650	990,1015	103.0 ($^1\text{J}(\text{CF}) = 364\text{ Hz}$)
$[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-TMBDA})_2$	1650	980,1025	108.1
$[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-en})_2$	1600	980,1020	
$(\text{CDT})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$		980,1005	110.7 ($^1\text{J}(\text{CF}) = 356\text{ Hz}$)

In den $75.5\text{ MHz } ^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ($[\text{D}_8]\text{THF}$) der Komplexe 38 bis 43 liegen die Resonanzen für die Amin-Liganden in den erwarteten Bereichen. Die Verschiebungswerte

für die C_2F_4 -Liganden unterscheiden sich nur wenig voneinander (Tab. 10). Auch die $^1J(CF)$ -Kopplungskonstanten differieren nur wenig.

X.5. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $(TMEDA)Ni(CH=CHCF_2CF_2)$ (44)

Wird eine THF-Lösung von $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ (38) bei Raumtemp. mit C_2H_2 versetzt, färbt sich die gelbe Lösung langsam dunkelbraun und es fällt polymeres Ethin aus. Nach 7 Tagen wird nochmals mit C_2H_2 versetzt und nach weiteren 5 Tagen von Cupren (Polyacetylen) abfiltriert. Nach Einengen und Versetzen mit Pentan fällt bei $-78^\circ C$ rotbraunes $(TMEDA)Ni(CH=CHCF_2CF_2)$ (44) in feinen Quadern in 80%-iger Ausbeute aus.



Damit stellt **44** das erste metallinduzierte Verknüpfungsprodukt zwischen Ethin und einem Alken dar. Ein ähnliches Reaktionsprodukt erhielt Bonrath²⁹⁾ bei der Umsetzung von $(Et_3P)_2Ni(\eta^2-HC\equiv CC\equiv CH)$ mit C_2F_4 .

44 schmilzt bei $230^\circ C$ unter Zersetzung. Die Substanz ist in Pentan wenig und in Ether, THF und Toluol gut löslich.

Eine THF-Lösung von **44** reagiert bei Raumtemp. nicht mit CO. Wird $(TMEDA)Ni(CH=CHCF_2CF_2)$ bei Raumtemp. mit einer doppelt äquimolaren Menge PMe_3

versetzt, können nach 20 Tagen im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes nur die Signale für freies PMe_3 sowie $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ beobachtet werden.

Außerdem gelingt es nicht, **44** mit Maleinsäureanhydrid unter reduktiver Eliminierung von 3,3,4,4-Tetrafluorcylobut-1-en zu dem entsprechenden π -Komplex umzusetzen. Über 90 % des Eduktes können auch nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen zurückgewonnen werden.

Im Massenspektrum von **44** ist der Molpeak ($m/z = 300$) dedektierbar. Außerdem sind das Fragment $\text{M}^+ - \text{F}$ ($m/z = 281$) und der (TMEDA)Ni-Rumpf ($m/z = 174$) nachweisbar.

Im IR-Spektrum (KBr) ist neben der Bande für die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ($\nu = 1560 \text{ cm}^{-1}$) eine starke Bande bei $\nu = 1165 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen, die einer C-F -Streckschwingung der $-\text{CF}_2$ -Teilstruktur zuzuordnen ist.

Im 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **44** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ sind für den TMEDA-Liganden 3 Signale bei $\delta = 2.60$ (NCH_3), 2.45 (NCH_3) und 2.44 ppm (NCH_2) zu sehen. Dies deutet auf eine unsymmetrische Koordination des Nickel-Zentralatom. Die olefinischen Protonen liefern Multipletts bei $\delta = 5.66$ und 5.80 ppm. Aufgrund der kleineren H-F -Kopplung ($^4\text{J}(\text{HF}) = 2.5 \text{ Hz}$) kann das Signal bei $\delta = 5.80 \text{ ppm}$ der Ni-CH-Gruppe zugeordnet werden, während die Resonanz bei $\delta = 5.66 \text{ ppm}$ die größere $^3\text{J}(\text{HF})$ -Kopplung = 5.1 Hz zeigt. Beide Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich¹⁹³⁾.

Im 75.5 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **44** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ sind die Signale bei $\delta = 60.5$ (t), 60.1 (t) und 48.1 ppm (q) den Kohlenstoffatomen des TMEDA-Liganden zuzuordnen. Die Multipletts bei $\delta = 161.2$ ($^1\text{J}(\text{CH}) = 134 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{CF}) = 13.9 \text{ Hz}$) und 135.0 ppm ($^1\text{J}(\text{CH}) = 162 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{CF}) = 25 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{CF}) = 3 \text{ Hz}$) sind mit einer Ni-CH= sowie einer Ni-CH=CH-Gruppe vereinbar. Ähnliche Signallagen wurden auch bei

$(\text{CH}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O})$ ($\delta_{\text{C}}(\text{Ni}-\text{CH}) = 161.23 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{C}}(\text{Ni}-\text{CH}=\underline{\text{CH}}) = 136.03 \text{ ppm}$) gefunden¹⁹⁴).

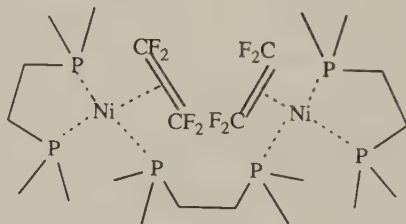
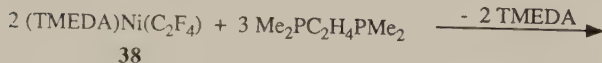
Die Zuordnung der Signale bei $\delta = 137.0 \text{ ppm}$ (tt, $^1\text{J}(\text{CF}) = 314 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{CF}) = 26 \text{ Hz}$) sowie $\delta = 131.8 \text{ ppm}$ (tt, $^1\text{J}(\text{CF}) = 254 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{CF}) = 22 \text{ Hz}$) konnte folgendermaßen erfolgen: Da die Signalgruppe bei $\delta = 131.8 \text{ ppm}$ in der ^1H -gekoppelten Aufnahme eine deutliche Strukturierung zeigte, die auf eine CH-Kopplung zurückzuführen ist, muß diese Resonanz dem $\text{Ni}-\text{CF}_2-\underline{\text{CF}}_2$ -Kohlenstoff zugeordnet werden, während der $\text{Ni}-\underline{\text{CF}}_2$ -Kohlenstoff das Signal bei $\delta = 137.0 \text{ ppm}$ liefert. Für eine solche Zuordnung sprechen auch die $^1\text{J}(\text{CF})$ -Kopplungen. Da diese wie auch die $\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungen mit dem s-Charakter der Bindung korrelieren, liegt der Kohlenstoff mit der größeren $^1\text{J}(\text{CF})$ -Kopplungskonstante dem Nickelatom benachbart.

XI. Phosphan-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe

Nachdem im vorigen Kapitel gezeigt wurde, daß aminstabilisierte $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe wie $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ in einfacher Weise darstellbar sind, stellte sich die Frage, ob durch Ligandenaustauschreaktion auch phosphanstabilisierte $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe zugänglich sind.

XI.1. Synthese und spektroskopische Charakterisierung von $[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}(\text{dmpe})]_2(\mu\text{-dmpe})$ (45)

Wird eine THF-Lösung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38) mit 1.5 Moläquivalenten $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$ (dmpe) versetzt, bildet sich nach wenigen Minuten ein gelber Niederschlag. Nahezu quantitativ kann $[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}(\text{dmpe})]_2(\mu\text{-dmpe})$ (45) in analysenreiner Form isoliert werden.



45

45 ist offenbar wie das aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und dmpe herstellbare $[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}(\text{dmpe})]_2(\mu\text{-dmpe})$ ¹⁹⁵⁾ zweikernig aufgebaut.

45 ist in Pentan und Ether nicht und in THF, Toluol sowie DMF nur sehr gering löslich. Die Substanz zersetzt sich bei 160°C unter Abscheidung von Nickel.

Im IR-Spektrum (KBr) von **45** können zwei intensive Banden bei $\delta = 980$ und 1040 cm^{-1} den C-F-Streckschwingungen des komplexierten C_2F_4 zugeordnet werden.

Im $81 \text{ MHz } ^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einer Lösung von **45** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ erkennt man zwei Signalgruppen bei $\delta = 15.7$ und -3.0 ppm . Trotz computerunterstützter Iterationsverfahren gelang es nicht, die Kopplungskonstanten des $\text{AA}'\text{A}''\text{A}''' \text{MM}'\text{X}_2\text{X}'_2\text{X}''_2\text{X}'''_2$ -Spinsystems zu berechnen.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in allen organischen Lösungsmitteln konnten keine ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen werden.

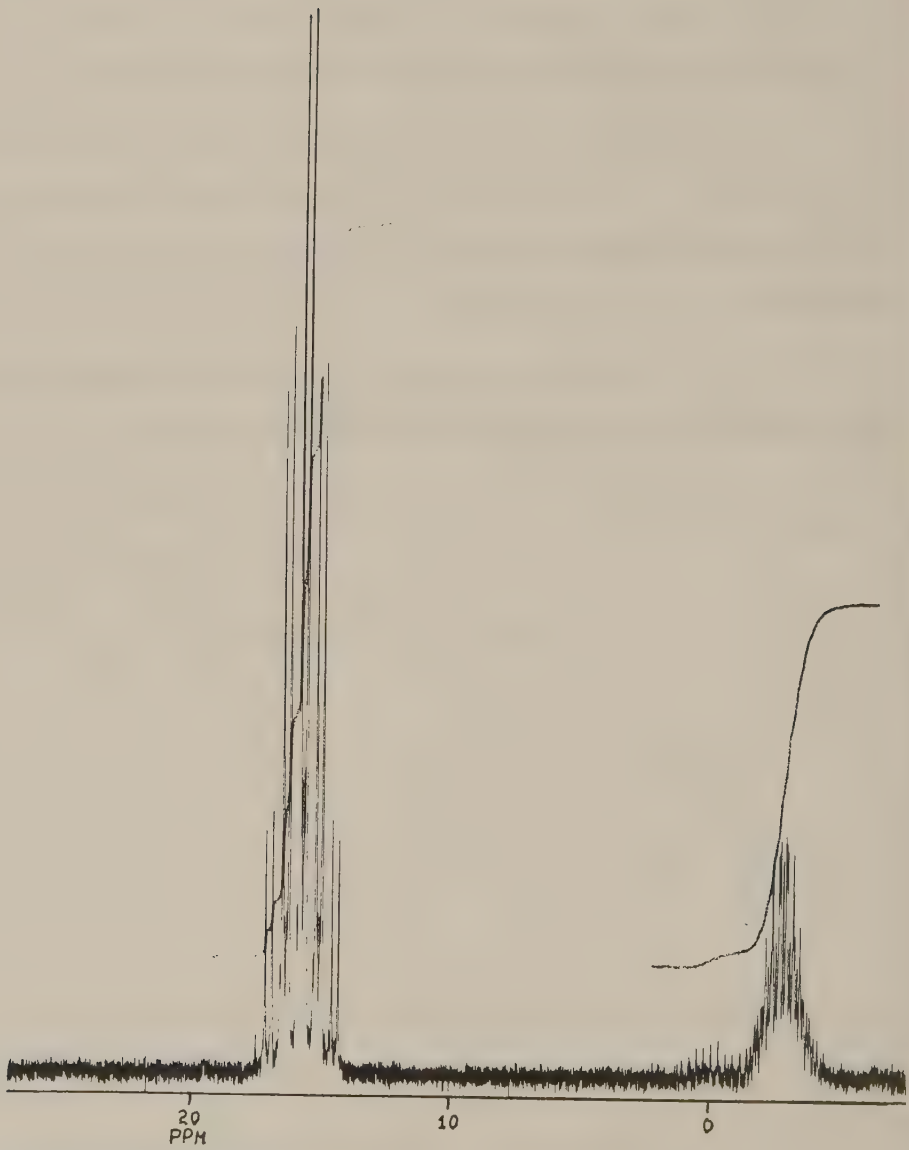
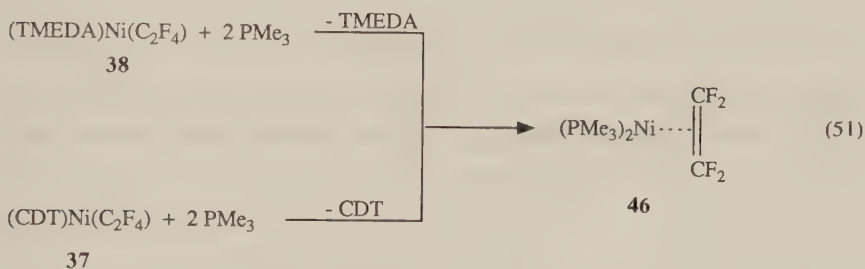


Abb. 14: ^{31}P -NMR-Spektrum von 45

XI.2. Synthese von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (46) und $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (47)

Wird eine gelbe Lösung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38) in THF mit einer doppelt äquimolaren Menge PMe_3 oder PEt_3 10 bzw. 18 Tage bei Raumtemp. gerührt, kann nach Einengen der Reaktionsansätze und Versetzen mit Pentan gelbes $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (46) und gelbes $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (47) in guten Ausbeuten isoliert werden.

46 kann innerhalb von 5 Tagen auch ausgehend von $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ durch Umsetzung mit PMe_3 erhalten werden. Der Komplex bildet sich ebenfalls - wenn auch nur bei einer Reaktionszeit von 14 Tagen - bei der Umsetzung von $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (37) mit einem Überschuß PMe_3 bei -78°C ; bei höheren Temperaturen wird dagegen die Bildung von $(\text{CDT})\text{Ni}(\text{PMe}_3)$ beobachtet.



Es gelingt dagegen nicht, durch Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ mit den sterisch anspruchsvollen Phosphanen P^iPr_3 oder PCh_3 die Komplexe $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ bzw. $(\text{PCh}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ herzustellen.

46 und 47 sind in Pentan wenig und in Ether und THF gut löslich. Die Substanzen zersetzen sich bei 118°C (46) bzw. 57°C (47) unter Abscheidung von Nickel.

Läßt man eine THF-Lösung von 46 mit PPh_3 10 Tage bei Raumtemp. rühren, sind im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsansatzes nur die Signale der beiden Edukte zu sehen.

Demnach ist ein Phosphanaustausch mit PPh_3 nicht möglich.

Bei der Umsetzung ausgehend von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ konnte eine sofortige Bildung phosphan-stabilisierter Nickelaoctafluorocyclopentane, wie sie Stone et al.¹⁹⁾ beschrieben, nicht beobachtet werden.

XI.4. Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 46 bis 49

Die Komplexe 46 bis 49 konnten durch IR-, ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden.

Die IR-Spektren (KBr) der Komplexe 46 - 49 zeigen die zwei für π -koordiniertes C_2F_4 charakteristischen C-F-Steckschwingungsbanden bei ca. 1030 cm^{-1} (siehe Tab. 11). Die Werte sind im Vergleich zu den Banden der aminstabilisierten $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe 38 bis 43 wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben, da die Phosphane im Vergleich zu den Aminliganden schwächere Donoren sind. Die Schwingungsbanden für die C=C-Doppelbindung können nicht beobachtet werden.

Während die 81 MHz ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen der Komplexe 46 - 49 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei Raumtemp. nur breite Signale zeigen, ist den bei -80°C gemessenen Spektren mehr Information zu entnehmen.

Für $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (46) zeigt sich bei -80°C ein Quintett bei $\delta = -14.8\text{ ppm}$. Die Kopplungskonstante $J(\text{PF})$ beträgt 49.5 Hz. Demnach ist die Rotation des π -Liganden bei dieser Temperatur eingefroren.

Demgegenüber ist das Signal bei dem analogen Komplex $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (47) auch bei -80°C breit, was auf eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnelle Rotation des C_2F_4 -Liganden um die Bindungsachse zum Nickel Zentralatom schließen läßt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (48) zeigt ein $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}'_2$ -Spinsystem bei $\delta = 72.1\text{ ppm}$. Aufgrund der großen Substituenten an den

Phosphoratomen des Chelat-Liganden ist das π -gebundene C_2F_4 aus der trigonal planaren Ebene, die durch die beiden Phosphoratome und das Nickelzentralatom aufgespannt wird, gedreht, wodurch die beiden $=CF_2$ -Gruppen magnetisch inäquivalent werden. Das gleiche Spinsystem wird auch bei dem Komplex $(dcpe)Ni(C_2F_4)$ (49) gefunden.

Da die 1H -NMR-Spektren der Komplexe 46 bis 49 keine Besonderheiten aufweisen, kann an dieser Stelle auf eine weitere Diskussion der Verschiebungswerte verzichtet werden.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe 46 bis 49 sind nur die Verschiebungswerte der C_2F_4 -Liganden (siehe Tab. 11) von Interesse, da die Resonanzen der Phosphan-Liganden jeweils in den erwarteten Bereichen vorgefunden werden.

Tab. 11: IR- und ^{13}C -NMR-Daten des C_2F_4 -Liganden in 45 bis 49

	$\nu(C-F)$ [cm^{-1}]	$\delta(C_2F_4)$ [ppm]
$[(dmpe)Ni(C_2F_4)]_2(\mu-dmpe)$	980, 1040	
$(PMe_3)_2Ni(C_2F_4)$	990, 1040	121.5 ($^1J(CF) = 350$ Hz)
$(PEt_3)_2Ni(C_2F_4)$	1020, 1055	116.4 ($^1J(CF) = 350$ Hz)
$(d^1ppe)Ni(C_2F_4)$	1015, 1050	119.7 ($^1J(CF) \approx 356$ Hz)
$(dcpe)Ni(C_2F_4)$	1020, 1045	119.6 ($^1J(CF) = 354$ Hz)

Die ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte der C_2F_4 -Liganden differieren nur wenig, sind jedoch im Vergleich zu den aminstabilisierten $Ni(C_2F_4)$ -Komplexen um ca. 10 ppm zu tieferem

Feld verschoben. Dies kann wie im Falle der IR-Spektren mit den schwächeren Donor-Eigenschaften der Phosphane bzw. im umgekehrten Falle den fehlenden Akzeptoreigenschaften der Amine erklärt werden. Dagegen lassen die $^1\text{J}(\text{CF})$ -Kopplungskonstanten keine signifikanten Unterschiede erkennen.

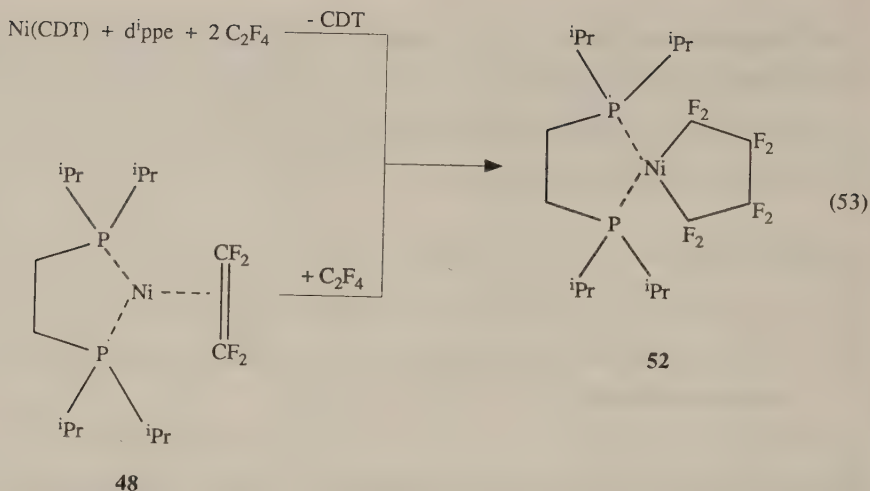
XI.5. Synthese und spektroskopische Charakterisierung phosphanstabilsierter Nickela-octafluorocyclopentane

Nachdem gezeigt werden konnte, daß phosphanstabilisierte $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe auf einfache Weise erhalten werden können, sollte zum Schluß überprüft werden, ob diese mit weiterem C_2F_4 zu den von Stone et al.¹⁷⁶⁾ beschriebenen Nickela-octafluorocyclopentanen reagieren.

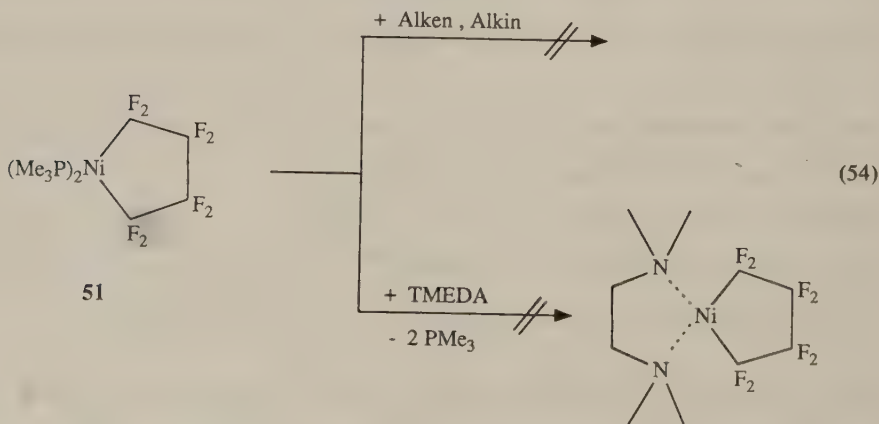
Werden Lösungen von $[(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)]_2(\mu\text{-dmpe})$ (**45**), $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**46**) oder $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**48**) in THF mit weiterem C_2F_4 bei Raumtemp. versetzt, bilden sich innerhalb von 10 bis 15 Tagen die Komplexe $(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**50**), $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**51**) sowie $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**52**) in guten Ausbeuten.

50 - **52** bilden sich auch, wenn $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ oder $\text{Ni}(\text{CDT})$ mit dem entsprechenden Phosphan und einem Überschuß C_2F_4 umgesetzt wird.

Die Synthese von **52** ist inzwischen auch von Burch et al. durch Umsetzung von $(\text{COD})\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ mit d^ippe beschrieben¹⁹⁶⁾. Die Komplexe sind bis 150°C stabil. Sie sind in Pentan wenig, in Ether besser und in THF und Toluol gut löslich.



Die Reaktionsfähigkeit der Nickelaoctafluorocyclopentane wurde durch die Umsetzung von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (51) mit Butadien, Ethin und TMEDA überprüft. In allen drei Fällen konnte trotz einer Reaktionszeit von mindestens 12 Tagen keine Reaktion beobachtet und der jeweilige Nickel-Edukt-Komplex in guten Ausbeuten zurückgewonnen werden. Demnach ist weder eine Insertion in die Ni- CF_2 -Bindung möglich noch kann der Phosphan-Ligand durch ein Amin ersetzt werden.



Die Komplexe **50** - **52** konnten durch MS-, IR-, ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

In den Massenspektren der phosphanstabilisierten Nickelaoctafluorocyclopentane lassen sich die Molekül-Ionen beobachten; diese fragmentieren unter C_4F_7^- - und C_4F_8^- -Abspaltung.

Die IR-Spektren der Komplexe **50** bis **52** zeigen C-F-Streckschwingungen für die CF_2 -Gruppen bei ca. 1140 cm^{-1} . Die Wellenzahlen der CF_2 -Gruppen des Cyclopentans unterscheiden sich somit signifikant von den Werten, die bei π -komplexiertem C_2F_4 gefunden werden (vergl. Tab. 12).

Tab. 12: Vergleich der IR-Daten der CF_2 -Gruppen in $\text{Ni}(\pi\text{-C}_2\text{F}_4)$ - und $\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ -Komplexen; $[\text{cm}^{-1}]$

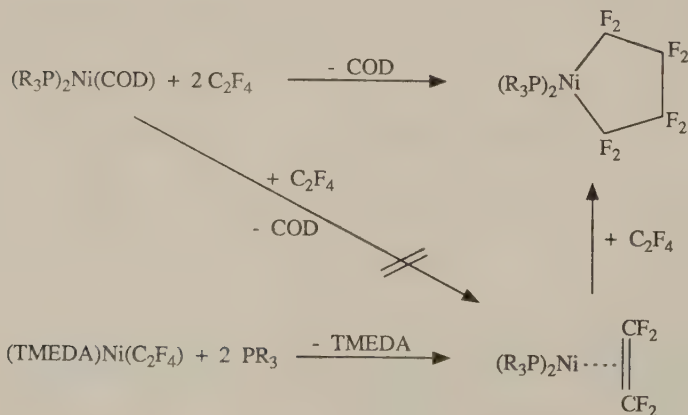
Phosphan-Ligand		$\nu(\text{C-F}_{=\text{CF}_2})$		$\nu(\text{C-F}_{-\text{CF}_2-})$
dmpe	45	980, 1040	50	1140
PMe_3	46	990, 1040	51	1160
d^ippe	48	1015, 1050	52	1140

Die ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **50** bis **52** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigen bei -80°C aufgrund der Kopplungen zu den Fluoratomen der α -ständigen Methylengruppen Quintette. Die Kopplungskonstanten $J(\text{PF})$ liegen mit 23.0 bis 30.0 Hz weit unter den Werten der phosphanstabilisierten $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe, die beispielsweise bei $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (**46**) $J(\text{PF}) = 49.5\text{ Hz}$ betragen. Kopplungen des Phosphors zu den β -ständigen Fluoratomen

konnten nicht beobachtet werden.

XI.6. Phosphanstabilisierte $\text{Ni}(\pi\text{-C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe als Zwischenstufe der Umsetzung von Phosphan-Ni-COD-Komplexen mit C_2F_4

Es ist überraschend, daß die Umsetzungen der Phosphan-Nickel(0)- C_2F_4 -Komplexe mit C_2F_4 so langer Reaktionszeiten bedürfen, während die Stone'schen Umsetzungen¹⁹⁾ nur einige Minuten dauern. Damit ist zu vermuten, daß phosphanstabilisierte $\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe keine Zwischenstufen bei der Umsetzung der Phosphan-Nickel(0)-COD-Komplexe mit C_2F_4 sind. Stattdessen reagieren anscheinend die Phosphan-Nickel(0)-COD-Komplexe unter Verdrängung des Olefinliganden und oxidativer Addition zweier C_2F_4 -Moleküle in einer Ein-Schritt-Synthese zu den Nickela-octafluorocyclopentanen.



Schema 4: Bildung phosphanstablierter Nickelaoctafluorocyclopentane

XI.7. Schlußbetrachtung

Den Kapiteln IX. bis XI. lag die Zielsetzung zugrunde, das hochreaktive Tetrafluorethen an Nickel zu komplexieren und seine Ligandeneigenschaften zu charakterisieren.

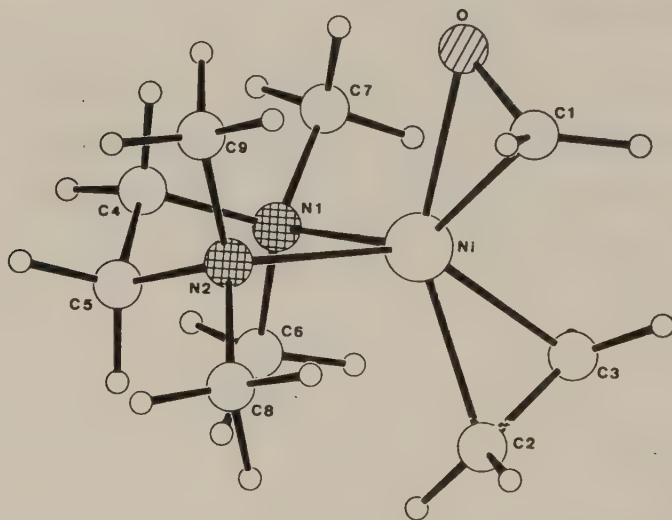
Zunächst gelang es, aminstabilisierte Nickel(0)- π -Komplexe des Tetrafluorethen sowohl aus Nickel(II)- als auch aus Nickel(0)-Edukt-Komplexen herzustellen. Es zeigte sich, daß mit den Liganden TMTACN, TMEDA und PMDTA sehr stabile mononucleare Komplexverbindungen entstehen, während bei Verwendung von en und TMBDA dimere, Amin-verbrückte Komplexe entstanden. $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38), dessen Reaktionsverhalten genauer untersucht wurde, reagierte ausschließlich mit Ethin unter C-C-Verknüpfung zu einem Nickela-4,4,5,5-tetrafluorocyclopent-2-en.

Durch eine langsam verlaufende Ligandenaustauschreaktion mit ein- und zweizähnigen Phosphanen konnten mononucleare $(\text{PR}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ -Komplexe sowie $\{(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}(\text{dmpe})\}_2(\mu\text{-dmpe})$ hergestellt werden, die thermisch sehr stabil sind. Diese reagieren mit weiterem C_2F_4 zu phosphanstabilisierten Nickelaoctafluorocyclopentanen.

XII. Zusammenfassung

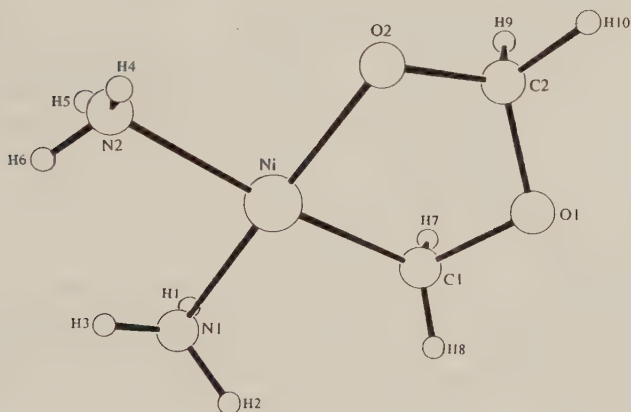
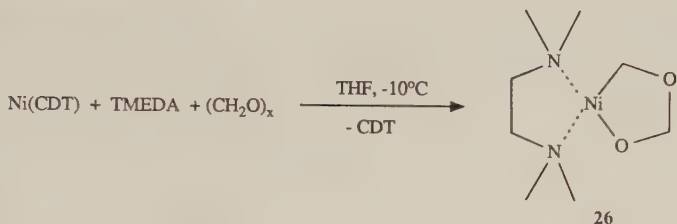
Der vorliegenden Arbeit lag die Zielsetzung zugrunde, Formaldehyd sowie das sehr reaktive Tetrafluorethen an das Übergangsmetall Nickel zu komplexieren, die Ligandeneigenschaften zu charakterisieren und mögliche C-C-Verknüpfungen mit anderen ungesättigten Substraten zu untersuchen.

1. Während $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, TMEDA und Paraformaldehyd hergestellt werden kann, ist ein analoges $(\text{TEEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ thermodynamisch nicht stabil. Die Kristallstruktur von 7 zeigt eine pseudo-tetraedrische Koordination der Nickel-Atome.

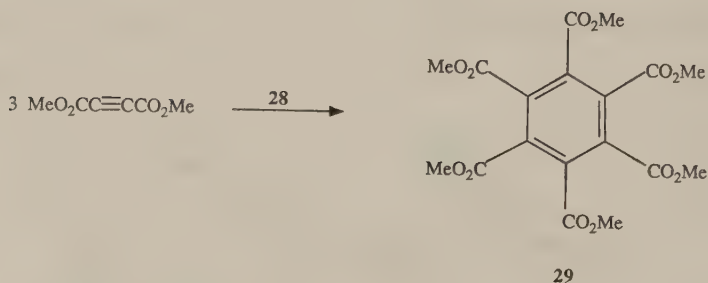
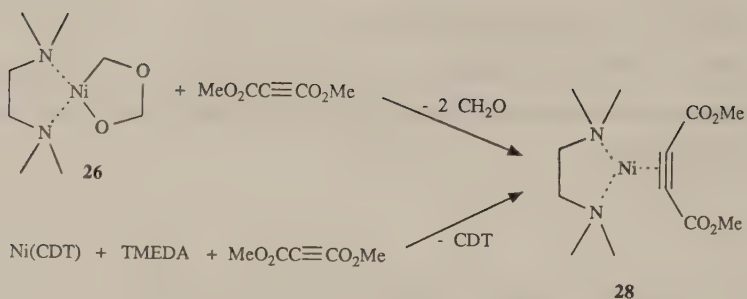


Durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ mit 1-Azabicyclo[2.2.2]octan und Paraformaldehyd entsteht das thermisch labile $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (25).

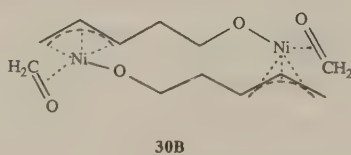
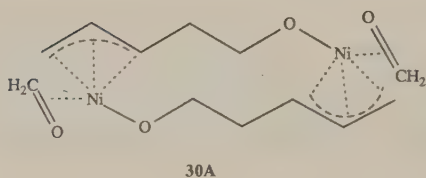
2. Unter oxidativer Addition von Paraformaldehyd bildet sich ausgehend von $\text{Ni}(\text{CDT})$ und TMEDA in 80%iger Ausbeute $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26**). In flüssigem Ammoniak setzt sich **26** zu $(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ um. Durch IR- und NMR-Untersuchungen sowie eine Kristallstrukturanalyse konnte die Nickela-2,4-dioxolan-Struktur nachgewiesen werden.

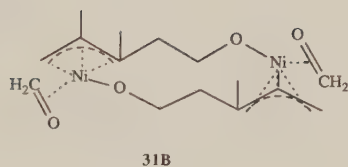
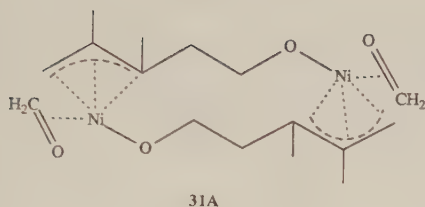


3. Die Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26**) mit ungesättigten Verbindungen wie Acrylsäuremethylester (AME) oder Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADCDM) führt bei milden Bedingungen unter reduktiver Eliminierung und Freisetzung von Paraformaldehyd zu $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{AME})_2$ (**6**) und $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})$ (**28**). **28** katalysiert die Cyclotrimerisation von ADCDM zu Benzolhexacarbonsäurehexamethylester.

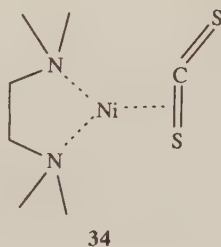
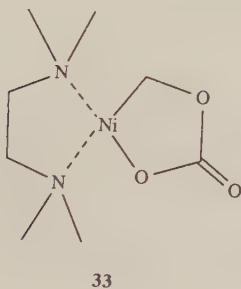


4. (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) reagiert mit Butadien oder 2,3-Dimethylbutadien unter C-C-Verknüpfung zu den cis/trans Isomerengemischen von Bis[μ-(3,4,5-η)-3-pentenolato-O]bis(η²-formaldehyd)dinickel (30) und Bis[μ-(3,4,5-η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]bis(η²-formaldehyd)dinickel (31), deren Struktur durch MS-, IR- sowie ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie weitgehend geklärt werden konnte.

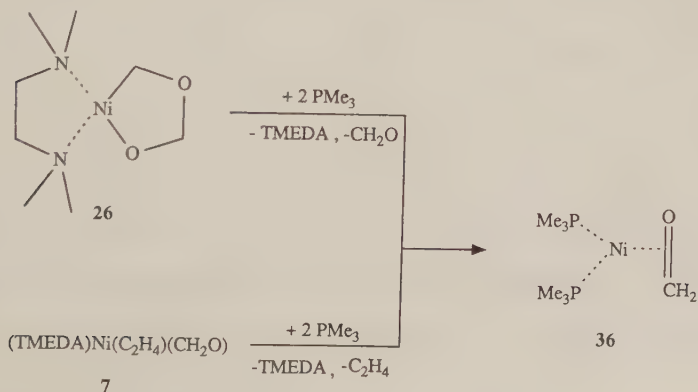


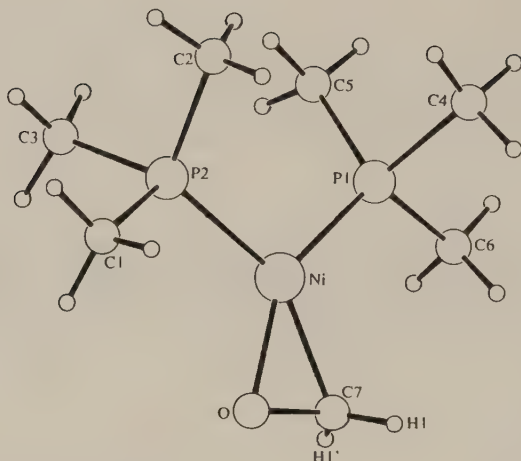


5. Die Umsetzung von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ mit CO_2 führt zu dem cyclischen Carbonat $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{O})$ (**33**), während mit dem CO_2 -homologen CS_2 der π -Komplex $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CS}_2)$ (**34**) gebildet wird.



6. $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (**26**) als auch $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (**7**) reagieren mit PMe_3 in hohen Ausbeuten zu $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{O})$ (**36**). Die Kristallstrukturanalyse zeigt für **36** eine pseudo-trigonal planare Koordination der Nickelatome.

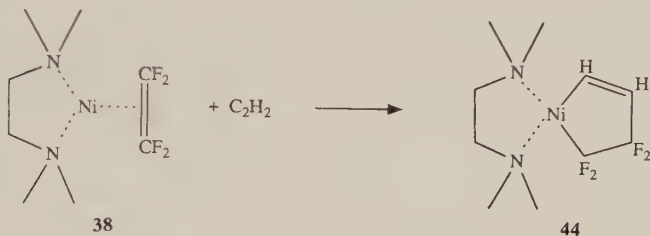




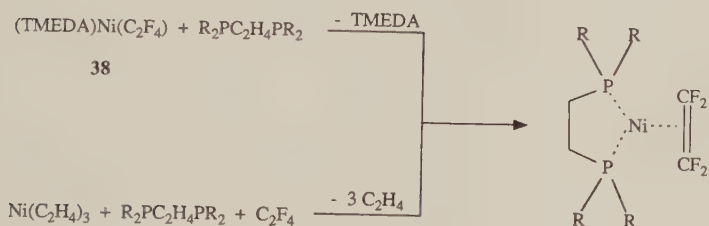
Mit anderen einzähnigen Phosphanen reagiert $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) unter Freisetzung von H_2 zu den Mono- bzw. Dicarbonyl-Komplexen $(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}(\text{CO})$, $(\text{PCh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ und $(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$, während mit den Chelatphosphanen $\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$ und $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ $(\text{dmpe})_2\text{Ni}$ und $(\text{dppe})_2\text{Ni}$ gebildet werden. Phosphanstabilisierte $\text{Ni}(0)$ -Komplexe reagieren mit Paraformaldehyd ebenfalls unter Freisetzung von H_2 zu Carbonyl-Komplexen.

7. $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) reagiert bei -10°C bis 0°C mit Tetrafluorethen unter reduktiver Eliminierung und Freisetzung von Paraformaldehyd zu $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38). Bei der Umsetzung von $\text{Ni}(0)$ -Komplexen wie $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{CDT})$ oder $\text{Ni}(\text{COD})_2$ mit den Aminen TMEDA, PMDTA, TMTACN, 1-Azabicyclo[2.2.2]octan, TMBDA oder en und C_2F_4 werden die π -Komplexe $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38), $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (39), $(\text{TMTACN})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (40), $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (41), $[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-TMBDA})_2$ (42) und $[(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-en})_2$ (43) erhalten. Diese Komplexe konnten durch IR- und NMR-Spektren charakterisiert werden. Durch Umsetzung mit CO konnte das π -gebundene C_2F_4 quantitativ freigesetzt werden.

8. (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) reagiert mit Ethin unter oxidativer Addition und Ausbildung eines Nickelacyclopentens zu dem Raumtemperatur-stabilen (TMEDA)Ni(CH=CHCF₂CF₂) (44), das als gelbe Kristalle in 80%iger Ausbeute isoliert wird. 44 reagiert nicht mit CO oder Maleinsäureanhydrid unter reduktiver Eliminierung.



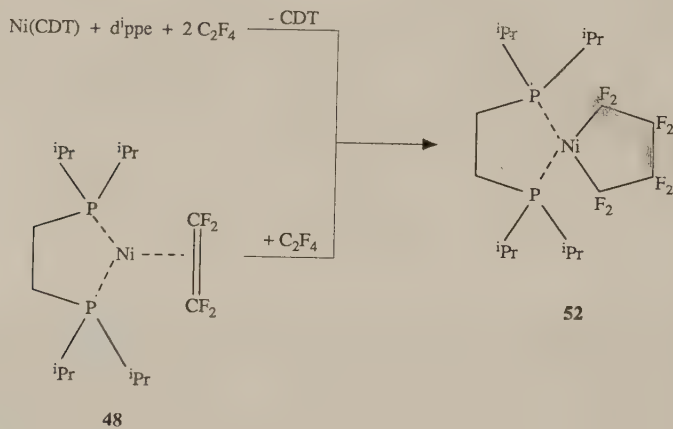
9. Durch Ligandenaustausch sind aus (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) die phosphan stabilisierten C₂F₄-Komplexe [(C₂F₄)Ni(dmpe)]₂(μ-dmpe) (45), (PMe₃)₂Ni(C₂F₄) (46), (PEt₃)₂Ni(C₂F₄) (47), (dⁱppe)Ni(C₂F₄) (48) und (dcpe)Ni(C₂F₄) (49) zugänglich. 48 und 49 können auch durch Umsetzung von Ni(C₂H₄)₃ mit den Chelatphosphanen dⁱppe und dcpe und C₂F₄ hergestellt werden.



48 R = ⁱPr

49 R = Ch

10. Die Komplexe **45** , **46** und **48** reagieren mit weiterem C_2F_4 bei Raumtemp. innerhalb von 10 bis 15 Tagen zu den Komplexen $(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**50**), $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**51**) und $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)$ (**52**); diese können auch direkt aus $\text{Ni}(\text{CDT})$ hergestellt werden.



Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Reagenzien sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

XIII. Ausgangsstoffe und analytische Verfahren

Lösungsmittel und Reagenzien

Pentan und Diethylether wurden in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung vorgetrocknet und vor Gebrauch frisch von NaAlEt_4 abkondensiert. Über CaH_2 vorgetrocknetes THF, deuterierte Lösungsmittel, Tetramethylethyldiamin (TMEDA), Pentamethyldiethylen-triamin (PMDTA) und Tetraethylethyldiamin (TEEDA) wurden 12 h über NaAlEt_4 getrocknet und abkondensiert. Die Trocknung von DMF und Ethylendiamin erfolgte durch Molsieb. Butadien wurde mit Et_2AlOEt von Spuren Sauerstoff und H_2O befreit. Paraformaldehyd, 37%ige wäßrige Formaldehydlösung, CO, CO_2 , H_2 , Acetylen, Ethen und Tetrafluorethen (Hoechst AG, Werk Gendorf) sowie alle Phosphane, Phosphite und 2,2'-Bipyridin (bipy) wurden handelsüblich (Alfa/Ventron) eingesetzt; Bis(diisopropylphosphino)ethan ($\text{d}^{\text{i}}\text{ppe}$)¹⁹⁷⁾ wurde nach Literaturvorschriften hergestellt; handelsübliches Chinuclidin wurde vor Gebrauch im Vakuum sublimiert. N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan¹⁹⁸⁾ wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt zur Verfügung gestellt. Tr-N,N,N',N'-Tetramethylbut-2-en-1,4-diamin (TMBDA)¹⁹⁹⁾ wurde aus tr-1,4-Dichlorbut-2-en und Dimethylamin dargestellt (Reinheit 98,2 %, GC; 80 MHz $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): δ = 5.58 (m, 2H, =CH), 2.85 (m, 4H, NCH_2), 2.16 (12H, NCH_3).

Edukt-Komplexe

$\text{Ni}(\text{COD})_2^{2)}$, $\text{Ni}(\text{CDT})^{1)}$ und $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3^{3)}$ wurden nach Literaturangaben hergestellt. $\text{Ni}(\text{CDT})$ wurde aufgrund von Mischkristallbildung mit CDT in einer Reinheit von 95 % eingesetzt; $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ wurde als Lösung in Ether oder Pentan hergestellt und ohne Isolierung umgesetzt. $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Ni}^{2,200)}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni}^{201)}$, $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni}(\text{COD})^{202)}$, $(\text{CH}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PCH}_2)\text{Ni}(\text{COD})^{202)}$, $(i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^{203)}$, $(\text{CH}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)^{7)}$, $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{COD})^{204)}$ und $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{205)}$ wurden ebenfalls nach Literaturvorschriften erhalten.

Analytische Methoden

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in unter Argon abgeschmolzenen Glaskapillaren an einer Schmelzpunktapparatur Büchi SMP-20 gemessen und sind nicht korrigiert.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an den FT-Geräten Bruker WH 400 bei 400 MHz, Bruker AM 200 bei 200 MHz und Bruker WP 80 bei 80 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard.

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen an dem FT-Gerät Bruker WM 300 bei 75.5 MHz aufgenommen; die chemischen Verschiebungen sind gleichfalls auf TMS als internen Standard bezogen.

Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an dem FT-Gerät Bruker AM 200 bei 188.3 MHz aufgenommen. Als externer Standard diente CCl_3F .

Die ^{31}P -NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an den FT-Geräten Bruker WP 80 bei 32.4 MHz und Bruker AM 200 bei 81.0 MHz aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85proz. wäßrige H_3PO_4 als externen Standard.

Allen chemischen Verschiebungen liegt die δ -Skala zugrunde.

Die IR-Spektren wurden von unter Argon präparierten KBr-Preßlingen oder als Lösungen mit einem 7199 FT-IR-Spektrometer der Firma Nicolet aufgenommen.

Massenspektrometrische Untersuchungen von Feststoffen erfolgten an den Geräten Varian MAT CH-5 und CH-7. Massenspektren von Gasgemischen wurden mit einem CEC-103 Spektrometer aufgenommen. Die Zusammensetzung wurde durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Zuvor war das Gasvolumen an einer Bürette bei Raumtemperatur (20°C) und Normaldruck bestimmt worden, wobei zur Berechnung der Äquivalentmenge ein Molvolumen von 24,5 l angenommen wurde.

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Phasen in kommerziell erhältlichen und mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestatteten Geräten (Perkin Elmar, Carlo Erba) mit N_2 oder H_2 als Trägergas erstellt.

XIV. Als Vergleichssubstanzen hergestellte Nickel(0)-Komplexe

XIV.1. Bis[bis(ethen)nickel(0)](μ -ethylendiamin) (24)

Eine aus 1.27 g (5.47 mmol) Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)nickel(0) in 30 ml Ether wird bei -30°C langsam mit 0.2 ml Ethylendiamin (en) in 10 ml Pentan versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich gelb und es fällt ein gleichfarbiger Niederschlag aus. Der Niederschlag wird bei -78°C filtriert, zweimal mit Pentan gewaschen und bei -30°C im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 0.75 g (95 %).

Die Substanz zersetzt sich bei oberhalb 0°C unter Schwarzfärbung. Sie ist in Pentan und Ether nicht und in THF und Toluol nur wenig löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Ni}_2$ (289.74)

Ber. C 41.46 H 8.35 N 9.67 Ni 40.53

Gef. C 41.38 H 8.26 N 9.82 Ni 40.31

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): δ = 3.80 (4H, NH_2), 2.82 (4H, NCH_2), 2.33 (16H, $\text{CH}_2=$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): δ = 51.4 (t, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 154 Hz, 8C, $\text{CH}_2=$), 49.1 (t, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 142 Hz, 2C, NCH_2).

IR (KBr, -45°C): ν = 3380, 3185, 3130 cm^{-1} (NH), 3030 cm^{-1} (H-C=), 1200 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C=CH}_2$).

Thermische Zersetzung von 24

0.27 g (0.93 mmol) 24 setzen beim Erwärmen von -30°C auf Raumtemp. 64.4 ml (2.63 mmol; 70%) Ethen frei.

XIV.2. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(styrol)nickel(0) (27)

a) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$

Eine aus 1.60 g (6.80 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)-nickel(0) in 15 ml Pentan wird bei -30°C mit 1 ml TMEDA und 1 ml Styrol versetzt. Es bildet sich sofort ein roter Niederschlag, den man nach 1 h bei -78°C filtriert, zweimal mit je 10 ml kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 1.32 g (69 %).

b) aus $\text{Ni}(\text{CDT})$

Eine Lösung von 1.42 g (6.12 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 30 ml Pentan wird bei 0°C mit 1 ml TMEDA und 1 ml Styrol versetzt. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus, der bei -78°C filtriert, mit 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei 0°C getrocknet wird. Ausbeute: 1.53 g (90 %).

27 ist in Pentan und Ether wenig, dagegen in THF gut löslich. Feststoff und Lösung zersetzen sich oberhalb -5°C unter Schwarzfärbung.

$C_{14}H_{24}N_2Ni$ (279.1)

Ber. C 60.26 H 8.67 N 10.04 Ni 21.04

Gef. C 60.20 H 8.70 N 10.10 Ni 20.95

200 MHz 1H -NMR ($[D_8]THF$, $-30^\circ C$): δ = 6.97, 6.79 (beide m, 2H, C_6H_5), 6.61 (m, 1H, C_6H_5), 2.69, 2.61, 2.54, 1.90 (jeweils s, 3H, NCH_3), 2.5, 2.1 (jeweils m, teilweise überlagert, 2H, NCH_2), 2.06 (m, $^3J(HH_{cis}) = 8.4$ Hz, $^3J(HH_{trans}) = 10.5$ Hz, 1H, =CH-), 0.66 (m, $^2J(HH) = 3.9$ Hz, $^3J(HH) = 8.4$ Hz, 1H, =CHH), 0.52 (m, $^2J(HH) = 3.9$ Hz, $^3J(HH) = 10.5$ Hz, 1H, =CHH).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, $-30^\circ C$): δ = 154.2 (s, 1C), 128.3 (d, 2C), 122.8 (d, 2C), 118.0 (d, 1C, jeweils C_6H_5), 59.5, 58.7 (jeweils t, 1C, NCH_2), 50.8, 49.5, 48.1, 46.6 (jeweils q, 1C, NCH_3), 40.1 (d, $^1J(CH) = 146$ Hz, 1C, =CH-), 14.4 (t, $^1J(CH) = 142$ Hz, 1C, =CH₂).

IR (KBr, $-30^\circ C$): ν = 1590, 1485, 1455 cm^{-1} (C=C, Phenyl).

XIV.3. Tris(triphenylphosphan)(carbonyl)nickel(0) (35)

Eine Lösung von 1.60 g (6.90 mmol) $Ni(CDT)$ in 40 ml Ether wird mit 165 ml (6.7 mmol) CO bei $-50^\circ C$ zu einer gelben Lösung von $(CDT)Ni(CO)^{156}$ umgesetzt. Hierzu tropft man bei $-30^\circ C$ eine Lösung von 5.42 g (20.7 mmol) PPh_3 in 30 ml THF und rührt bei $0^\circ C$ für 6 h. Beim Abkühlen auf $-78^\circ C$ scheiden sich langsam gelbe Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 3.07 g (51 %).

35 ist in Pentan und Ether wenig, in THF gut löslich. Smp. $195^\circ C$ (Zers.).

$C_{55}H_{45}NiOP_3$ (873.6)

Ber.	C	75.62	H	5.19	Ni	6.72	P	10.64
Gef.	C	75.55	H	5.27	Ni	6.61	P	10.72

IR (KBr): $\nu = 1925\text{ cm}^{-1}$ (CO).

200 MHz ^1H -NMR (D_8]THF, 27°C): $\delta = 7.00$ (m).

75.5 MHz ^{13}C -NMR (D_8]THF, 37°C): $\delta = 201.5$ (s, 1C, CO), 139.6 (m, 9C, P-C), 134.5 (d, 18C), 128.8 (d, 9C), 128.2 (d, 18C).

32.4 MHz ^{31}P -NMR (D_8]THF, -80°C): $\delta = 31.1$.

XV. Nickel(0)-Ethen-Formaldehyd-Komplexe

XV.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(ethen)(formaldehyd)nickel(0) (7) ¹⁴⁾

Eine aus 1.165 g (5.0 mmol) Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Tris(ethen)-nickel(0) in 20 ml Ether wird mit 2 ml TMEDA und 1 g Paraformaldehyd versetzt und 60 h bei -30°C gerührt. Nach Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte scheiden sich aus der orangefarbenen Reaktionslösung bei -78°C langsam gleichfarbene Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 360 mg (31 %).

$C_9H_{22}N_2NiO$ (233.0)	Ber.	C 46.40	H 9.52	N 12.02	Ni 25.20
	Gef.	C 46.26	H 9.39	N 11.83	Ni 24.98

IR (KBr, -40°C): $\nu = 1605 \text{ cm}^{-1}$ ($CH_2=O$).

400 MHz 1H -NMR ($[D_8]THF$, -110°C): $\delta = 4.58$ (d, $^2J(HH) = 21 \text{ Hz}$, 1H, $\underline{H}CH=O$), 4.23 (d, $^2J(HH) = 21 \text{ Hz}$, 1H, $HCH=O$), 3.04, 2.85, 2.25, 2.17 (jeweils m, 1H, NCH_2), 2.64, 2.54, 2.28, 2.07 (jeweils s, 3H, NCH_3), 2.07, 1.81 (jeweils breit, 2H, $CH_2=CH_2$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, -120°C): $\delta = 82.3$ (t, $^1J(CH) = 163 \text{ Hz}$, 1C, $CH_2=O$), 59.3 (t, $^1J(CH) = 134 \text{ Hz}$, 1C, NCH_2), 58.8 (t, $^1J(CH) = 134 \text{ Hz}$, 1C, NCH_2), 51.9, 49.7, 44.9, 44.3 (jeweils q, 1C, NCH_3), 46.6, 35.8 (jeweils breit, 1C, $CH_2=CH_2$).

XV.2. (1-Azabicyclo[2.2.2]octan)(ethen)(formaldehyd)nickel(0) (25)

a) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und 1-Azabicyclo[2.2.2]octan

Eine aus 4.86 g (20.95 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 50 ml Ether wird mit 2.33 g (20.99 mmol) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan (Chinuclidin) und 5.4 g Paraformaldehyd bei -30°C 7 d gerührt. Nach Filtration über eine Kühlmantelfritte und Zugabe von 50 ml kaltem Pentan scheiden sich bei -78°C über Nacht orangefarbene Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber und zweimaligem Waschen mit 20 ml kaltem Pentan bei -30°C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 900 mg (19 %).

b) aus $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (4)

Eine Lösung von 1.29 g (5.84 mmol) $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (4) in 30 ml Ether wird bei -25°C 4 d gerührt. Dabei färbt sich der Reaktionsansatz orange und ein Teil des Edukt-Komplexes zersetzt sich unter Schwarzfärbung. Nach Filtration kristallisiert bei -120°C das Produkt aus. Dieses wird mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Pentan gewaschen und bei -30°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 110 mg (8 %).

25 ist in kaltem Pentan wenig, in Ether gut und in THF sehr gut löslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb -10°C unter Schwarzfärbung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NNiO}$ (228.0)

Ber.	C	52.69	H	8.40	N	6.14	Ni	25.75
Gef.	C	52.63	H	8.38	N	6.14	Ni	25.81

IR (KBr, -45°C): $\nu = 3040$ ($=\text{C-H}$, C_2H_4), 1600 (C=O), 1500 cm^{-1} (C=C).

400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 5.10$ (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{O}$), 3.22 (m, 6H, NCH_2), 2.41 (s, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 1.80 (m, 1H, CH), 1.65 (m, 6H, CH_2).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 93.2$ (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 171\text{ Hz}$, $\text{CH}_2=\text{O}$), 55.1 (t, 2C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 156\text{ Hz}$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 51.8 (t, 3C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 140\text{ Hz}$, NCH_2), 26.9 (t, 3C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 129\text{ Hz}$, CH_2), 21.15 (d, 1C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 138\text{ Hz}$, CH).

XVI. Nickela-2,4-dioxolan-Komplexe

XVI.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)nickela-2,4-dioxolan (26)

Eine Lösung von 4.78 g (20.6 mmol) Ni(CDT) und 3.1 ml (20.6 mmol) TMEDA in 150 ml THF wird mit 4.4 g Paraformaldehyd bei -10°C 10 d gerührt. Nach Filtration über eine D4-Kühlmantelfritte und Waschen des Filtrerrückstandes mit 200 ml THF wird das lindgrüne Filtrat im Ölpumpenvakuum unterhalb -10°C auf 20 ml eingeeengt und die entstandene Suspension mit 50 ml Ether sowie 150 ml Pentan versetzt. Bei -78°C wird der lindgrüne, feinkristalline Niederschlag mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit je 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei -15°C getrocknet. Ausbeute 3.78 g (78 %).

26 zersetzt sich langsam oberhalb -5°C, kann aber kurzfristig (3 min) bei 20°C gehandhabt werden. Die Substanz ist in THF, Aceton, Methanol und Methanol/H₂O wenig löslich, nicht dagegen in Pentan und Ether.



Ber. C 40.89 H 8.58 N 11.92 Ni 24.99

Gef. C 40.66 H 8.55 N 12.00 Ni 24.76

400 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, -100°C): δ = 4.17 (2H, NiCH₂), 3.83 (1H, OCH₂O), 3.68 (1H, OCH₂O), 2.83 (2H, NCH₂), 2.68, 2.61, 2.50, 1.98 (jeweils 3H, NCH₃), 1.90 (2H, N'CH₂), alle Signale temperaturbedingt breit;

(-30°C): δ = 4.20 (s, 2H, NiCH₂), 3.83 (s, 2H, OCH₂O), 2.51 (s, 6H, NCH₃), 2.33 (4H, NCH₂), 2.29 (s, 6H, N'CH₃).

75.5 MHz ¹³C-NMR ([D₈]THF, -100°C): δ = 97.4 (t, 1C, ¹J(CH) = 152 Hz, OCH₂O),

74.2 (t, 1C, ¹J(CH) = 136 Hz, NiCH₂O), 60.8 (t, 1C, NCH₂), 56.4 (t, 1C, N'CH₂).

50.4, 49.3, 45.3, 47.0 (jeweils q, 1C, NCH₃);

(-30°C): δ = 97.9 (1C, OCH₂O), 73.8 (1C, NiCH₂O), 61.3 (1C, NCH₂), 56.8 (1C, N'CH₂), 49.1 (2C, NCH₃), 47.4 (2C, N'CH₃).

Reaktion von 26 mit CO

Eine Suspension von 880 mg (3.75 mmol) **26** in 20 ml THF reagiert bei -60°C mit 240 ml (9.8 mmol) CO (2.6 CO/Ni). In der resultierenden hellgelben Lösung kann Ni(CO)₄ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Reaktion von 26 mit COD

Eine Suspension von 510 mg (2.17 mmol) **26** in 10 ml THF wird bei -78°C mit 2.5 ml COD versetzt. Bei Erwärmung ändert sich oberhalb -10°C die Farbe von lindgrün über braun nach gelb. Nach Zugabe von 20 ml Pentan scheiden sich bei -78°C gelbe Kristalle ab. Ausbeute 450 mg (75 %) Ni(COD)₂ (IR-Nachweis).

Reaktion von 26 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin

500 mg (2.5 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin werden mit 2.5 ml konz. H₂SO₄ und tropfenweise unter Rühren mit 5 ml H₂O versetzt; zu der noch warmen Lösung gibt man 15 ml Ethanol. Nach Zugabe einer Lösung von 280 mg (1.19 mmol) **26** in 10 ml Ethanol fällt aus der roten Reaktionslösung gelbes Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon aus. Nachdem die Kristallisation beendet ist (12 h) wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 430 mg (86 %).

$C_7H_6N_4O_4$ (210.15)

Ber. C 40.01 H 2.88 N 26.66

Gef. C 40.25 H 3.00 N 26.80

Smp.: 167°C (Lit.²⁰⁶); 167°C).

MS (70 eV, 80°C): m/z (%) = 210 (M^+ , 43).

IR (KBr): 3310 (N-H), 3110, 3090 (C-H, Ph), 1617 (C=N), 1517, 1335, 1315 cm^{-1} (-NO₂).

Reaktion von 26 mit Trimethylphosphit

Eine Lösung von 1.32 g (5.62 mmol) 26 in 130 ml THF wird mit 1.33 ml (11.3 mmol) $P(OMe)_3$ bei -15°C über Nacht gerührt, wobei sich der Ansatz gelb färbt und von polymerem Formaldehyd trübt. Aus der filtrierten und auf 20 ml eingeeengten Lösung scheidet sich nach Zugabe von 30 ml Pentan bei -78°C ein hellgelber Niederschlag ab, den man abfiltriert, wäscht und bei -10°C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 1.48 g (94 %) $Ni[P(OMe)_3]_4$.

200 MHz 1H -NMR ($[D_8]THF$, -30°C): δ = 3.45 (d, $^3J(PH)$ = 10.7 Hz).

32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[D_8]THF$, -80°C): δ = 165.2.

Umsetzung von 26 mit Ethin

Einer Suspension von 900 mg (3.83 mmol) 26 in 20 ml THF werden bei -78°C 253 ml

(10.3 mmol) C_2H_2 zugeführt. Bis zur Zersetzungstemperatur von $-5^\circ C$ wird keine Reaktion beobachtet; oberhalb $-5^\circ C$ zersetzt sich **26** unter Schwarzfärbung.

XVI.2. Umsetzung von 26 mit Alkenen

Umsetzung von 26 mit Ethen

Eine Suspension von 1.02 g (4.34 mmol) **26** in 30 ml THF wird bei $-78^\circ C$ mit Ethen gesättigt. Bis $-10^\circ C$ wird keine Reaktion beobachtet; oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich der Ausgangskomplex.

Umsetzung von 26 mit Bicyclo[2.2.2]hepten

Eine Suspension von 0.65 g (2.77 mmol) **26** in 30 ml THF wird bei $-20^\circ C$ mit 0.30 g Bicyclo[2.2.2]hepten (Norbornen) versetzt und langsam erwärmt. Oberhalb $-5^\circ C$ zersetzt sich der Ausgangskomplex.

Umsetzung von 26 mit Styrol

Eine Lösung von 560 mg (2.38 mmol) **26** und 0.27 ml (2.35 mmol) Styrol in 40 ml THF zeigt bis $-10^\circ C$ keine Reaktion. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich der Eduktkomplex, ohne daß Reaktionsprodukte nachweisbar sind.

Reaktion von 26 mit Acrylsäuremethylester zu (TMEDA)Ni(H₂C=CHCOOMe)₂ (6)

Eine Lösung von 680 mg (2.89 mmol) 26 und 0.52 ml (5.78 mmol) H₂C=CHCOOMe in 50 ml THF wird von -30°C langsam auf 20°C erwärmt. Die rote Reaktionslösung wird nach Filtration von polymerem Formaldehyd im Ölpumpenvakuum auf 10 ml eingeeengt und anschließend mit 25 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich über Nacht rote Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge im Ölpumpenvakuum bei 0°C trocknet. Ausbeute 780 g (78 %).

C₁₄H₂₈O₄N₂Ni (347.1)

Ber. C 48.45 H 8.13 N 8.07 Ni 16.91

Gef. C 48.56 H 8.08 N 8.15 Ni 16.76

IR (KBr): ν = 1685 (C=O), 1370 cm⁻¹ (O-CH₃).

XVI.3. Umsetzung von 26 mit Alkinen

(N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(acetylendicarbonsäuredimethylester)nickel(0) (28)

a) aus (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26)

Eine lindgrüne Lösung von 0.55 g (2.34 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in 35 ml THF wird bei -78°C mit 0.23 ml (2.34 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADCDM) versetzt. Dabei färbt sich der Reaktionsansatz sofort rot. Nachdem man den Ansatz über Nacht bei -30°C gerührt hat, wird die nun tiefrote Lösung von polymerem Formaldehyd filtriert und bei -30°C auf 15 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan fällt über Nacht bei -78°C ein dunkelroter Niederschlag, der nach Filtration und Waschen mit Pentan bei -30°C im HV getrocknet wird. Ausbeute: 0.54 g (73 %)

b) aus Ni(CDT)

Eine rote Lösung von 0.96 g (4.14 mmol) Ni(CDT) in 40 ml Ether wird bei 0°C mit 0.62 ml (4.12 mmol) TMEDA und 0.41 ml (4.12 mmol) ADCDM versetzt. Dabei färbt sich der Reaktionsansatz rotbraun und es fällt ein gleichfarbener Niederschlag aus. Nach Zugabe von 25 ml Pentan wird der Niederschlag bei -78°C filtriert, mit Pentan gewaschen und im HV bei -30°C getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (79 %)

c) aus Ni(C₂H₄)₃

Eine aus 0.78 g (3.36 mmol) Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Ni(C₂H₄)₃ in 40 ml Ether wird bei -78°C mit 1 ml TMEDA und 0.40 ml (4.1 mmol) ADCDM versetzt. Beim Erwärmen auf -45°C bildet sich ein roter Niederschlag, der nach Filtration und Waschen mit Pentan bei -30°C getrocknet wird. Ausbeute: 0.8 g (80 %)

Die Substanz ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich. Eine THF-Lösung zersetzt sich oberhalb 0°C unter Schwarzfärbung.

200 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, -30°C): δ = 3.52 (6H, CO₂CH₃), 2.70 (12H, NCH₃), 2.51 (4H, NCH₂).

IR (KBr, -30°C): ν = 1740 cm⁻¹ (C≡C), 1655 cm⁻¹ (C=O), 1210 cm⁻¹ (C-O).

Benzolhexacarbonsäurehexamethylester (29)

a) ausgehend von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26)

Eine Lösung von 0.53 g (2.26 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in 40 ml THF wird bei -30°C mit 5 ml (50.9 mmol) ADCDM versetzt und über Nacht langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der verbleibende Rückstand in 50 ml MeOH umkristallisiert. Ausbeute: 3.8 g (8.9 mmol; Umsatz: 11.8 ADCDM/Ni)

b) mit (TMEDA)Ni(MeO₂CC≡CCO₂Me) (28) als Katalysator

Eine Lösung von 0.46 g (1.45 mmol) (TMEDA)Ni(MeO₂CC≡CCO₂Me) (28) in 30 ml THF wird bei -30°C mit 5 ml (50.9 mmol) ADCDM versetzt und über Nacht langsam auf Raumtemp. erwärmt und wie unter a) aufgearbeitet. Ausbeute: 3.85 g (9.0 mmol; Umsatz: 18.7 ADCDM/Ni)

Schmelzpunkt: 187°C (Literaturwert: 182 - 188°C²⁰⁷)

200 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, 27°C): δ = 3.86.

50.3 MHz ¹³C-NMR ([D₈]THF, 27°C): δ = 165.6 (6C, C=O), 134.8 (6C, C_{arom}), 53.5 (6C, CH₃).

MS (70 eV): m/z (%) = 426 (1.7, M⁺), 395 (100).

XVII. Umsetzung von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) mit Dienen

XVII.1. Bis[μ -(3,4,5- η)-3-pentenolato-O]]bis(η^2 -formaldehyd)dinickel (30)

a) aus (TMEDA)Nickela-2,4-dioxolan (26) und Butadien

Eine lindgrüne Suspension von 1.02 g (4.34 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in 25 ml Ether wird bei -30°C mit 5 ml Butadien versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf 20°C färbt sich die Suspension braun; durch Zugabe von 20 ml Pentan und Aufbewahren bei -78°C wird die Produktabscheidung vervollständigt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und bei 20°C im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 560 mg (75 %).

b) aus Ni(COD)₂ mit Butadien und Paraformaldehyd

Eine Suspension von 13.56 g (49.2 mmol) Ni(COD)₂ in 300 ml THF wird bei -78°C mit 16.0 g Paraformaldehyd und 40 ml Butadien versetzt. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 24 h auf Raumtemp. erwärmt und für weitere 24 h gerührt. Der überschüssige Paraformaldehyd wird abfiltriert und mit 100 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird durch Verblasen des Lösungsmittels im schwachen Argonstrom auf 80 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 300 ml Pentan zur gelbbraunen Suspension rührt man noch 24 h bei Raumtemp., bevor das Produkt filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Ausbeute 7.01 g (83 %).

c) aus Ni(COD)_2 mit Butadien und wäßriger Formaldehydlösung

Eine Suspension von 5.4 g (19.6 mmol) Ni(COD)_2 in 100 ml THF wird bei -30°C mit 10 ml Butadien und 20 ml 37%iger wäßriger Formaldehydlösung versetzt. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich die Reaktionsmischung hellbraun und es fällt ein gleichfarbiger Niederschlag aus. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag bei 0°C abfiltriert, mit 20 ml Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 2.32 g (34 %).

30 ist in Pentan und Ether unlöslich und in THF und Toluol wenig löslich. Der Feststoff zersetzt sich bei 260°C . Eine Lösung von **30** in THF zersetzt sich bei 30°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Ni}_2\text{O}_4$ (345.7)

Ber. C 41.69 H 5.83 Ni 33.96

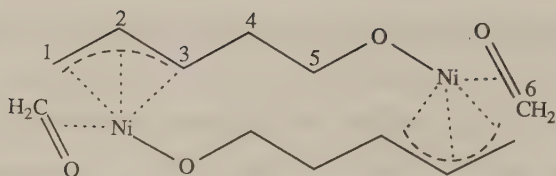
Gef. C 41.80 H 5.72 Ni 33.72

IR (KBr): ν = 3050, 3020 (schwach, C-H Allyl), 1590 (C=O), 1050, 1020 cm^{-1} (C-O-Ni).

MS (70 eV): m/z (%) = 284 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_2\text{O}$, 12), 254 ($\text{M}^+ - 3 \text{CH}_2\text{O}$, 16), 224 ($\text{M}^+ - 4 \text{CH}_2\text{O}$, 32), 29 (HCO , 100).

Laut ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren stellt **30** ein Gemisch des trans-Isomers **30A** und des cis-Isomers **30B** im Konzentrationsverhältnis 3 : 2 dar.

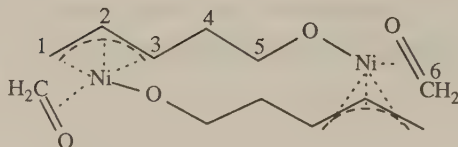
Isomer **30A**:



400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, 27°C): δ = 5.19 (m, 1H, $^3\text{J}(\text{H}2\text{H}1) = 6.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}2\text{H}1') = 12.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}2\text{H}3) = 11.2$ Hz, H2), 4.68 (d, 1H, $^2\text{J}(\text{H}6\text{H}6') = 5.1$ Hz, H6), 4.43 (d, 1H, $^2\text{J}(\text{H}6'\text{H}6) = 5.1$ Hz, H6'), 3.76 (m, 1H, H5), 3.31 (m, 1H, H5'), 2.20 (m, 1H, $^3\text{J}(\text{H}3\text{H}4) = 10.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}3\text{H}4') = 3.9$ Hz, H3), 2.10 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}1\text{H}2) = 6.9$ Hz, H1), 1.77 (m, 1H, H4), 1.34 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}1'\text{H}2) = 12.4$ Hz, H1'), 1.08 (m, 1H, H4').

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -30°C): δ = 106.9 (d, 1C, C2), 105.2 (t, 1C, C6), 70.7 (t, 1C, C5), 63.1 (d, 1C, C3), 42.8 (t, 1C, C1), 37.35 (t, 1C, C4).

Isomer **30B**:



400 MHz ^1H -NMR (D_8]THF, 27°C): $\delta = 5.30$ (m, 1H, $^3\text{J}(\text{H}_2\text{H}_1) = 6.9$ Hz, $^3\text{J}(\text{H}_2\text{H}_1')$ = 12.5 Hz, $^3\text{J}(\text{H}_2\text{H}_3) = 11.3$ Hz, H2), 4.43 (m, 2H, H6 und H6'), 3.76 (m, 1H, H5), 3.31 (m, 1H, H5'), 2.16 (m, 1H, H3), 2.13 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}_1\text{H}_2) = 6.9$ Hz, H1), 1.70 (m, 1H, H4), 1.28 (d, 1H, $^3\text{J}(\text{H}_1'\text{H}_2) = 12.5$ Hz, H1'), 1.08 (m, 1H, H4').

75.5 MHz ^{13}C -NMR (D_8]THF, -30°C): $\delta = 107.3$ (d, 1C, C2), 104.8 (t, 1C, C6), 70.2 (t, 1C, C5), 62.6 (d, 1C, C3), 43.0 (t, 1C, C1), 36.9 (t, 1C, C4).

Reaktion von 30 mit CO

Eine Lösung von 250 mg (0.73 mmol) 30 in 30 ml THF nimmt bei 20°C 133 ml (5.43 mmol) CO (3.72 CO/Ni) auf. In der gelben Lösung läßt sich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ IR-spektroskopisch nachweisen. Nach destillativer Abtrennung des $\text{Ni}(\text{CO})_4$ können durch GC-MS-Kopplung in geringer Menge Lactone bzw. ungesättigte Alkohole der Masse $m/z = 112$ nachgewiesen werden.

Reaktion von 30 mit $\text{P}(\text{OPh})_3$

1.00 g (2.89 mmol) 30 werden mit 10 ml $\text{P}(\text{OPh})_3$ versetzt. Eine Farbveränderung ist nicht festzustellen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (81 MHz) des Reaktionsansatzes sind die Signale bei $\delta = 131.1$ ppm für $\text{Ni}[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ und $\delta = 129.1$ ppm für $\text{P}(\text{OPh})_3$ zu sehen.

Umsetzung von 30 mit Wasserstoff

Eine Suspension von 620 mg (1.79 mmol) 30 in 30 ml THF reagiert in Gegenwart von

200 mg Raney-Nickel bei 20°C nicht mit H₂. Durch Filtration lassen sich 450 mg (73 %) Edukt-Komplex zurückgewinnen.

Reaktion von 30 mit PMe₃

Eine gelbbraune Lösung von 0.96 g (2.78 mmol) 30 in 200 ml THF wird bei -30°C mit 0.56 ml (5.75 mmol) PMe₃ versetzt. Beim Erwärmen auf Raumtemp. färbt sich der Ansatz rotbraun bis schwarz. Nach Filtration von schwarzen Zersetzungsprodukten kann im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung nur Ni(PMe₃)₄ nachgewiesen werden.

XVII.2. Bis[μ-[(3,4,5-η)-3,4-dimethyl-3-pentenolato-O]]bis(η²-formaldehyd)dinickel (31)

Eine lindgrüne Suspension von 1.29 g (5.49 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) 26 in 35 ml Ether wird zusammen mit 2 ml 2,3-Dimethylbutadien unter Rühren von -20°C auf 10°C in 24 h erwärmt, wobei sich die Suspension gelbbraun färbt. Nach Zugabe von 20 ml Pentan läßt man den Ansatz über Nacht bei -78°C stehen. Der Niederschlag wird filtriert, mit Pentan gewaschen und bei 0°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 400 mg (36 %).

31 ist in Pentan und Ether unlöslich und in THF und Toluol nur wenig löslich. Der Feststoff wie auch seine Lösung in THF zersetzen sich oberhalb 0°C.

C₁₆H₂₈Ni₂O₄ (401.8)

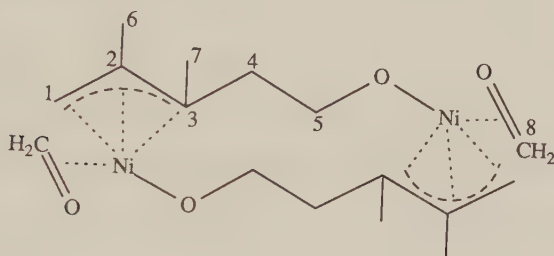
Ber. C 47.83 H 7.02 Ni 29.22

Gef. C 47.72 H 7.04 Ni 29.28

IR (KBr): ν = 3055 (schwach, C-H Allyl), 1640, 1610 (C=O oder C=C Allyl), 1050 cm⁻¹ (Ni-O-C).

Laut ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren stellt **31** ein Gemisch des trans-Isomers **31A** und des cis-Isomers **31B** im Konzentrationsverhältnis 3 : 2 dar.

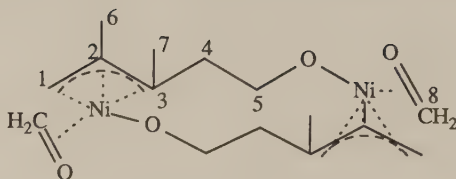
Isomer **31A**:



400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 4.46 (d, 1H, $^2\text{J}(\text{HH})$ = 4.7 Hz, $\text{CH}_2=\text{O}$, H8), 4.42 (d, 1H, $^2\text{J}(\text{HH})$ = 4.7 Hz, $\text{CH}_2=\text{O}$, H8'), 3.69 (m, 1H, $^2\text{J}(\text{H5H5}')$ = -12.2 Hz, $^3\text{J}(\text{H5H4}')$ = 4.1 Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$, H5), 3.55 (m, 1H, $^3\text{J}(\text{H5}'\text{H4}') = 8.9$ Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$, H5'), 2.32 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, H6), 2.26 (m, 1H, $^2\text{J}(\text{H4H4}')$ = -15.1 Hz, $^3\text{J}(\text{H4H5})$ = 3.9 Hz, $^3\text{J}(\text{H4H5}')$ = 11.3 Hz, $-\text{CH}_2-$, H4), 2.04 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, H1), 1.59 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, H1'), 0.77 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, H7), 0.69 (m, 1H, $-\text{CH}_2-$, H4').

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): δ = 113.4 (s, 1C, C2), 102.1 (m, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 157 Hz, $\text{J}(\text{CH})$ = 7.3 Hz, $\text{CH}_2=\text{O}$, C8), 66.5 (s, 1C, C3), 66.4 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 140 Hz, C5), 44.1 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 155 Hz, C1), 38.8 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 124 Hz, C4), 20.5 (q, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 127 Hz, C6), 19.9 (q, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 126 Hz, C7).

Isomer 31B:



400 MHz ^1H -NMR (D_8 THF, -30°C): δ = 4.60 (d, 1H, $^2\text{J}(\text{HH})$ = 5.1 Hz, $\text{CH}_2=\text{O}$, H8), 4.41 (d, 1H, $\text{CH}_2=\text{O}$, H8'), 3.67 (m, 1H, $^2\text{J}(\text{H5H5}')$ = -11.8 Hz, $^3\text{J}(\text{H5H4}')$ = 4.0 Hz, $-\text{CH}_2\text{O}-$, H5), 3.55 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{O}-$, H5'), 2.22 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, H6), 2.18 (m, 1H, $^2\text{J}(\text{H4H4}')$ = -14.9 Hz, $^3\text{J}(\text{H4H5})$ = 3.9 Hz, $^3\text{J}(\text{H4H5}')$ = 11.0 Hz, $-\text{CH}_2-$, H4), 1.98 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, H1), 1.67 (s, 1H, $\text{CH}_2=$, H1'), 0.86 (s, 3H, $-\text{CH}_3$, H7), 0.69 (m, 1H, $-\text{CH}_2-$, H4').

75.5 MHz ^{13}C -NMR (D_8 THF, -30°C): δ = 113.3 (s, 1C, C2), 101.7 (m, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 157 Hz, $\text{J}(\text{CH})$ = 6.3 Hz, $\text{CH}_2=\text{O}$, C8), 66.35 (s, 1C, C3), 66.2 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 140 Hz, C5), 44.0 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 155 Hz, C1), 38.3 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 124 Hz, C4), 20.4 (q, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 127 Hz, C6), 19.9 (q, 1C, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 126 Hz, C7).

XVIII. Reaktionen von (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) mit Heteroallen

XVIII.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)nickela-2,4-dioxolan-3-on (33)

a) aus (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (7)

Eine aus 2.94 g (12.7 mmol) Ni(CDT), Ethen, 2 ml TMEDA und 2.5 g Paraformaldehyd bei -30°C hergestellte Suspension von (TMEDA)Ni(C₂H₄)(CH₂O) (7) in 30 ml Ether wird bei -78°C mit 550 ml (22.4 mmol) CO₂ versetzt und 3 Wochen bei -78°C aufbewahrt. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von orange nach grün. Nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber wird der Niederschlag bei -78°C zweimal mit je 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet. Ausbeute 1.10 g (35 %).

b) aus (TMEDA)Nickela-2,4-dioxolan (26)

Eine grüne Suspension von 890 mg (3.79 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in 40 ml THF wird bei -78°C mit 413 ml (16.9 mmol) CO₂ gesättigt und über Nacht langsam auf 20°C erwärmt, wobei die Farbe unverändert bleibt. Nach Reduktion des Lösungsmittels auf 20 ml und Zugabe von 30 ml Pentan wird der Reaktionsansatz bei Raumtemp. filtriert und der Filterrückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 910 mg (96 %).

Die Substanz ist in Pentan und Ether unlöslich, in THF und Toluol wenig, gut dagegen in DMF löslich. Sie zersetzt sich bei 135°C unter Schwarzfärbung.

C₈H₁₈N₂NiO (248.95)

Ber.	C 38.60	H 7.29	N 11.25	Ni 23.58
Gef.	C 38.76	H 7.44	N 11.46	Ni 23.52

IR(KBr): $\nu = 1670 \text{ cm}^{-1}$ (C=O).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$, 27°C): $\delta = 3.67$ (2H, NiCH_2), 2.54 (6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.49 (m, 4H, NCH_2), 2.33 (6H, $\text{N}'(\text{CH}_3)_2$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$, 27°C): $\delta = 165.5$ (1C, OCOO), 61.2 (1C, NCH_2), 58.9 (t, 1C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 143 \text{ Hz}$, NiCH_2O), 56.6 (1C, $\text{N}'\text{CH}_2$), 48.9 (2C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.8 (2C, $\text{N}'(\text{CH}_3)_2$).

XVIII.2. (N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin)(kohlenstoffdisulfid)nickel(0) (34)

a) aus (TMEDA) $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26)

Eine lindgrüne Suspension von 740 mg (3.15 mmol) (TMEDA) $\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) in 30 ml THF wird mit 0.2 ml (3.31 mmol) Kohlenstoffdisulfid 2 d bei -10°C gerührt, wobei sie sich rotbraun färbt. Zur Abtrennung des polymeren Formaldehyds wird filtriert und der Niederschlag mit 70 ml THF gewaschen. Das Filtrat wird im Hochvakuum auf 20 ml eingengt und mit 60 ml Pentan versetzt. Dabei fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, den man bei -78°C abfiltriert, zweimal mit Pentan wäscht und im Hochvakuum bei -30°C trocknet. Ausbeute 430 mg (54 %).

b) aus $\text{Ni}(\text{CDT})$

Eine Lösung von 1.33 g (5.73 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und 1 ml TMEDA in 40 ml Ether wird bei -35°C mit 0.35 ml (5.60 mmol) Kohlenstoffdisulfid in 10 ml Pentan versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung rotbraun und es fällt ein gleichfarbener Niederschlag aus.

den man abfiltriert, zweimal mit 20 ml kaltem Pentan wäscht und bei -30°C im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 900 mg (63 %).

b) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$

Eine aus 1.76 g (7.59 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ und 1.15 ml TMEDA in 30 ml Pentan wird bei -110°C mit 0.46 ml (7.62 mmol) CS_2 in 10 ml Ether versetzt. Es bildet sich sofort ein rotbrauner Niederschlag, den man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.34 g (70 %).

34 ist in Pentan und Ether wenig, in THF mäßig gut löslich. Die Festsubstanz zersetzt sich oberhalb -10°C unter Schwarzfärbung.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NiS}_2$ (251.1)	Ber.	C 33.49	H 6.42	N 11.16	Ni 23.39	S 25.54
	Gef.	C 33.28	H 6.40	N 11.22	Ni 23.54	S 25.38

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -80°C): δ = 2.81 (6H, NCH_3), 2.67 (6H, NCH_3), 2.55 (breit, 4H, NCH_2).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]$ THF, -80°C): δ = 273.0 (1C, CS_2), 60.2 (t, 1C, NCH_2), 57.1 (t, 1C, N^+CH_2), 50.9 (breit, 2C, NCH_3), 40.0 (breit, 2C, NCH_3).

IR (KBr, -35°C): ν = 1130 cm^{-1} (CS_2).

XIX. Phosphan-Nickel-Formaldehyd-Komplexe

XIX.1. Reaktion von Phosphan-Nickel(0)-Komplexen mit Paraformaldehyd

Reaktion von $\text{Ni(PPh}_3)_4$ mit Paraformaldehyd

Eine Suspension von 260 mg (0.24 mmol) $\text{Ni(PPh}_3)_4$ in 40 ml THF wird mit 1 g Paraformaldehyd 24 h gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach gelb und es werden 10 ml H_2 (1.7 H_2/Ni) freigesetzt. Nach Filtration und Waschen des Filtrerrückstandes mit 40 ml THF wird die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum auf 5 ml eingeeengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich hellgelbe Kristalle ab, die man nach dem Abhebern der Mutterlauge zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 100 mg. Laut 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C) ist das Produkt ein Gemisch aus 55 % $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni(CO)}_2$ ($\delta = 32.4$), 35 % $(\text{PPh}_3)_3\text{Ni(CO)}$ ($\delta = 31.1$) und 10 % $\text{Ph}_3\text{P=O}$ ($\delta = 23.1$).

Reaktion von $\text{Ni(PPh}_3)_3$ mit Paraformaldehyd

Eine Suspension von 750 mg (0.88 mmol) $\text{Ni(PPh}_3)_3$ in 40 ml THF wird mit 500 mg Paraformaldehyd 24 h gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rot nach braun. Nach Filtration und Waschen des Filtrerrückstandes mit 100 ml THF wird die hellbraune Lösung im Ölpumpenvakuum auf 20 ml eingeeengt. Nach Zugabe von 40 ml Pentan kristallisiert bei -78°C ein nahezu farbloser Niederschlag, den man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillaraherher zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 710 mg. Laut 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C) ist das Produkt ein Gemisch aus 35 % $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni(CO)}_2$ ($\delta = 32.4$) und 65 % $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ni(CO)}$ ($\delta = 31.1$).

Reaktion von $(\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2)\text{Ni}(\text{COD})$ mit Paraformaldehyd

Eine Lösung von 420 mg (1.33 mmol) $(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{COD})$ in 35 ml Ether wird mit 400 mg Paraformaldehyd 3 d bei 0°C gerührt, wobei sich die gelbe Suspension entfärbt. Nach Filtration von nicht umgesetztem Paraformaldehyd und Waschen des Filtrerrückstandes mit 30 ml Ether wird die Reaktionslösung bei 0°C im Ölpumpenvakuum auf 5 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich farblose Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 0°C trocknet. Ausbeute 290 mg $(\text{dmpe})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (83 %). - $32.4 \text{ MHz } ^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 27.0$.

Reaktion von $(\text{Ch}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PCh}_2)\text{Ni}(\text{COD})$ mit Paraformaldehyd

Eine gelbe Suspension von 300 mg (0.53 mmol) $(\text{dcpe})\text{Ni}(\text{COD})$ in 25 ml Ether und 15 ml THF wird mit 500 mg Paraformaldehyd 4 d gerührt. Dabei tritt Entfärbung ein: nach Filtration und Waschen des Filtrerrückstandes mit 20 ml THF wird die Reaktionslösung im Ölpumpenvakuum auf 5 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich farblose Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 250 mg $(\text{dcpe})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (92 %). - IR (KBr): $\nu = 1975, 1915 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{O}$). - $32.4 \text{ MHz } ^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 63.0$.

Reaktion von $(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Paraformaldehyd

Eine gelbe Lösung von 850 mg (2.09 mmol) $(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Ether wird mit 1 g Paraformaldehyd 4 d bei -10°C gerührt, wobei Entfärbung eintritt. Nach Filtration

über eine D4-Kühlmantelfritte und Waschen des Filtrerrückstandes mit 50 ml Ether wird die Reaktionslösung im Vakuum bei -10°C auf 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan scheiden sich bei -78°C farblose Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -15°C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 580 mg ($i\text{Pr}_3\text{P}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (64 %). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 50.0$.

Reaktion von $(\text{CH}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Paraformaldehyd

Eine gelbe Suspension von 830 mg (1.28 mmol) $(\text{CH}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Ether wird mit 1 g Paraformaldehyd 24 h gerührt, wobei sich die Reaktionsmischung entfärbt. Nach Filtration von nicht umgesetzten Paraformaldehyd und Waschen des Filtrerrückstandes mit 20 ml Ether wird die farblose Lösung auf 15 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich farblose Kristalle ab, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 750 mg $(\text{CH}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (87 %). - IR (KBr): $\nu = 1980, 1915 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{O}$). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 40.7$.

Reaktion von $(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{CDT})$ mit PMe_3 und Paraformaldehyd

Zu einer Lösung von 1.58 g (6.81 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 40 ml Ether gibt man bei -10°C 1.39 ml (13.6 mmol) PMe_3 und 2.0 g Paraformaldehyd. Die Reaktionsmischung wird bei -10°C 85 h gerührt, filtriert, und nach Waschen des Filtrerrückstandes mit 30 ml Ether und 30 ml THF wird das gelbe Filtrat im Vakuum bei -10°C auf 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 40 ml Pentan scheiden sich bei -78°C gelbe Kristalle ab, die man nach Entfernen der Mutterlauge mit einem Kapillarheber zweimal mit je 20 ml kaltem Pentan

wäscht und bei -30°C im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 1.30 g Edukt-Komplex (64 %). - IR (KBr): $\nu = 1520\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = -10.9$.

XIX.2. Reaktion von bipy-Nickel-Komplexen mit Paraformaldehyd

Reaktion von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{COD})$ mit Paraformaldehyd

Eine grüne Suspension von 2.62 g (8.11 mmol) $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{COD})$ und 3 g Paraformaldehyd in 200 ml THF wird 40 h refluxiert. Die entstehende rote Suspension wird über eine D4-Fritte filtriert; das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum auf 15 ml eingengt und mit 60 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich rote Kristalle ab, die man mit einem Kapillaraher von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 1.71 g $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (78 %). - IR (KBr): $\nu = 1970, 1870\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$). - 80 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 9.18, 8.23, 7.81, 7.37$ (bipy).

Reaktion von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ mit Paraformaldehyd

Eine Lösung von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$, die aus 2.12 g (9.14 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 20 ml Ether, Ethen und 1.41 g (9.03 mmol) bipy gelöst in 20 ml THF hergestellt worden ist, wird mit 3.7 g Paraformaldehyd bei -30°C für 90 h gerührt, ohne daß sich die grüne Farbe ändert. Nach Filtration und Waschen des Filtrückstandes mit 120 ml THF wird die Reaktionslösung im Vakuum bei -30°C auf 25 ml eingengt. Nach Zugabe von 50 ml Pentan scheiden sich dunkelgrüne Kristalle ab, die man mit einem Kapillaraher von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -30°C im Ölpumpenvakuum

trocknet. Ausbeute 1.35 g $(\text{bipy})_2\text{Ni}$ (81 %). - 200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 10.15, 8.04, 7.66, 7.55$.

Reaktion von $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit Paraformaldehyd

Die grüne Lösung von 1.31 g (4.80 mmol) $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 50 ml THF wird mit 2.8 g Paraformaldehyd 24 h refluxiert, wobei sich die Reaktionsmischung rot färbt. Überschüssiger Formaldehyd wird über eine D4-Fritte abgetrennt und der Filtrerrückstand mit 60 ml THF gewaschen. Nach Einengen der Lösung im Ölpumpenvakuum auf 15 ml und Zugabe von 50 ml Pentan fallen bei -78°C rote Kristalle aus, die mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 930 mg $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CO})_2$ (72 %). - IR (KBr): $\nu = 1970, 1870 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{O}$). - 80 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 9.20, 8.25, 7.82, 7.37$.

XIX.3. Reaktion von $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) mit Phosphanen

Reaktion von 26 mit $\text{Me}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PMe}_2$

Eine Lösung von 460 mg (1.96 mmol) 26 in 80 ml THF wird bei -78°C langsam mit 0.33 ml (2.00 mmol) dmpe in 20 ml THF versetzt. Innerhalb einer Stunde ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von lindgrün nach gelb. Nach Zugabe von $[\text{D}_8]\text{THF}$ beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum (-80°C) ein Singulett bei $\delta = 19.6$, das $(\text{dmpe})_2\text{Ni}$ zugeordnet wird.

Reaktion von 26 mit $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$

Zu einer lindgrünen Lösung von 680 mg (2.89 mmol) **26** in 80 ml THF tropft man bei -20°C 1.17 g (2.93 mmol) $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ in 40 ml THF. Dabei färbt sich die Reaktionslösung orange und trübt sich durch polymeren Formaldehyd. Nach Filtration und Einengen des Ansatzes im Hochvakuum bei -30°C auf ein Volumen von 25 ml fällt bei Zugabe von 50 ml Pentan ein gelber Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -15°C trocknet. Ausbeute 1.20 g $(\text{dppe})_2\text{Ni}$ (96 %). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR (CDCl_3 , -80°C): $\delta = 44.2$.

Reaktion von 26 mit PPh_3

Eine Lösung von 450 mg (1.91 mmol) **26** in 100 ml THF wird bei -30°C mit einer Lösung von 990 mg (3.78 mmol) PPh_3 in 50 ml THF versetzt und bei -30°C für 8 d gerührt. Die entstehende hellgelbe Lösung wird bei -30°C im Hochvakuum auf 20 ml eingeeengt und mit 50 ml Pentan versetzt. Bei -78°C fällt ein hellgelber Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 800 mg $(\text{PPh}_3)_3\text{Ni}(\text{CO})$ (48 %). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR (CDCl_3 , -80°C): $\delta = 31.1$.

Reaktion von 26 mit PCh_3

Eine Lösung von 990 mg (4.21 mmol) **26** in 100 ml THF wird bei -20°C mit einer Lösung von 2.36 g (8.43 mmol) PCh_3 in 50 ml THF versetzt und bei -20°C für 8 d gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von lindgrün nach hellgelb. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf 15 ml und Versetzen mit 40 ml Pentan fällt bei -78°C ein farbloser Niederschlag aus, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether

wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 2.48 g $(\text{CH}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (87 %). - 32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 40.5$.

Reaktion von 26 mit P^iPr_3

Die lindgrüne Lösung von 560 mg (2.38 mmol) 26 in 70 ml THF wird bei -20°C mit 0.9 ml (4.77 mmol) P^iPr_3 versetzt. Im Verlauf mehrerer Stunden färbt sich die Lösung gelb, und nach Einengen im Hochvakuum bei -30°C auf 10 ml und Zugabe von 40 ml Pentan scheidet sich bei -78°C ein blaßgelber Niederschlag ab, den man nach Entfernen der Mutterlauge mit einem Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei -15°C trocknet. Ausbeute 750 mg $(^i\text{Pr}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (72 %).

$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{NiO}_2\text{P}_2$ (435.2)

Ber. C 55.20 H 9.73 Ni 13.49 P 14.23

Gef. C 54.99 H 10.16 Ni 13.49 P 14.04

IR (KBr): $\nu = 1980, 1910 \text{ cm}^{-1}$ (CO).

32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 50.0$.

XIX.4. Bis(trimethylphosphan)(formaldehyd)nickel(0) (36)

a) aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26)

Zu einer Lösung von 870 mg (3.70 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O})$ (26) in 90 ml THF werden 0.75 ml (7.35 mmol) PMe_3 bei -30°C unter Rühren zugetropft. Dabei färbt sich die zunächst lindgrüne Lösung gelb und wird trübe. Nach Filtration über eine

D4-Kühlmantelfritte wird die Reaktionslösung bei -30°C im Hochvakuum auf 5 ml eingengt. Nach Zugabe von 15 ml Pentan kristallisieren bei -78°C über Nacht gelbe Kristalle, die man nach Abhebern der Mutterlauge mittels Kapillarheber zweimal mit kaltem Pentan wäscht und bei -30°C im Hochvakuum trocknet. Ausbeute 550 mg (62 %).

b) aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7)

Eine orangerote Lösung von 1.77 g (7.34 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_2\text{O})$ (7) in 40 ml Ether wird bei -35°C langsam mit 1.5 ml (14.7 mmol) PMe_3 versetzt. Die jetzt gelbe Reaktionslösung wird bei -30°C im Hochvakuum auf ca. 10 ml bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach Übersichten mit 15 ml Pentan fallen bei -78°C über Nacht gelbe Kristalle aus, die man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 800 mg (45 %).

36 zersetzt sich oberhalb -10°C unter Schwarzfärbung. Der Komplex ist in Ether und THF gut, in Pentan wenig löslich.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{NiOP}_2$ (240.9)

Ber. C 34.90 H 8.37 Ni 24.37 P 25.72

Gef. C 34.83 H 8.25 Ni 24.28 P 25.79

IR (KBr, -45°C): $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$ (C=O).

400 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 3.64$ ("t", 2H, CH_2O), 1.14 (d, 9H, $^2\text{J}(\text{PH}) = 7.2\text{ Hz}$, PCH_3), 1.12 (d, 9H, $^2\text{J}(\text{PH}) = 6.4\text{ Hz}$, $\text{P}'\text{CH}_3$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 70.9$ (m, 1C, $\text{J}(\text{PC}) = 17.8\text{ Hz}$, $^1\text{J}(\text{CH}) = 165\text{ Hz}$, CH_2O), 18.4 (m, 3C, $^1\text{J}(\text{PC}) = 24.0\text{ Hz}$, $\text{J}(\text{P}'\text{C}) = 4.0\text{ Hz}$, PCH_3), 16.4 (m, 3C, $\text{J}(\text{PC}) = 19.3\text{ Hz}$, $\text{P}'\text{CH}_3$).

32.4 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = -6.6, -18.9$ (d, $J(\text{PP}) = 57$ Hz).

XX. (Tr, tr, tr-1,5,9-Cyclododecatrien)(tetrafluorethen)nickel(0) (37)

In eine rote Suspension von 1.54 g (6.64 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ in 30 ml Ether werden bei -78°C 545 ml (22.2 mmol) C_2F_4 eingeleitet, wobei sich die Suspension langsam (3 h) gelb färbt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei -78°C getrocknet. Ausbeute 1.63 g (71 %).

37 zersetzt sich oberhalb -50°C unter Braunfärbung. Die Verbindung ist in THF gut, in Pentan und Ether schlecht löslich.

Aufgrund der Thermolabilität der Verbindung konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 5.84$ (m, 3H, $=\text{CH}-$), 5.23 (m, 3H, $=\text{CH}-$), 2.4 bis 1.8 (überlagernde Multipletts, 12H, CH_2).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 117.1$ (d, 3C, $^1J(\text{CH}) = 146$ Hz, $=\text{CH}-$), 115.2 (d, 3C, $^1J(\text{CH}) = 152$ Hz, $=\text{CH}-$), 110.7 (t, 2C, $^1J(\text{FC}) = 356$ Hz, C_2F_4), 36.2 (t, 3C, $^1J(\text{CH}) = 128$ Hz, CH_2), 33.8 (t, 3C, $^1J(\text{CH}) = 128$ Hz, CH_2).

IR (KBr, -50°C): $\nu = 1555$ ($\text{C}=\text{C}_{\text{CDT}}$), $1080, 1010$ cm^{-1} (C-F).

XXI. Amin-Nickel(0)-Tetrafluorethen-Komplexe

XXI.1. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)(tetrafluorethen)nickel(0) (38)

a) aus (TMEDA)Nickel-2,4-dioxolan (26)

Einer Suspension von 470 mg (2.0 mmol) (TMEDA)Ni(CH₂OCH₂O) (26) in 20 ml THF werden bei -10°C 65 ml (2.65 mmol) C₂F₄ zugeführt. Bei Erwärmung auf 0°C bildet sich eine klare gelbe Reaktionslösung, die man im Ölpumpenvakuum auf 5 ml einengt. Nach Zugabe von 20 ml Pentan scheiden sich bei -78°C gelbe Kristalle ab, die filtriert, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 460 mg (84 %).

b) aus Ni(CDT)

Einer Suspension von 2.72 g (11.7 mmol) Ni(CDT) in 40 ml Ether und 2 ml TMEDA werden bei 20°C 450 ml (18.4 mmol) C₂F₄ im Verlauf einer Stunde zugeführt. Dabei ändert sich die Farbe von rot nach gelb und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Kristallisation versetzt man den Ansatz mit 30 ml Pentan und verwahrt ihn über Nacht bei -78°C. Der Niederschlag wird wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 2.99 g (93 %).

c) aus Ni(COD)₂

Einer Lösung von 6.40 g (23.3 mmol) Ni(COD)₂ in 100 ml THF und 3.5 ml TMEDA werden bei 20°C 820 ml (33.5 mmol) C₂F₄ unter Rühren in 10 h zugeführt. Nach Zugabe

von 150 ml Pentan scheiden sich bei -78°C gelbe Kristalle ab, die man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 5.80 g (91 %).

d) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$

In eine aus 1.20 g (5.2 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen in 40 ml Ether hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ werden 0.8 ml TMEDA gegeben und bei -78°C 234 ml (9.75 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Es fällt sofort ein blasgelber Niederschlag aus, der wie oben beschrieben isoliert wird. Ausbeute: 1.39 g (97 %).

e) aus $[(\text{TMEDA})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)]$ (5)

Eine dunkelrote Suspension von 1.15 g (2.25 mmol) **5** in 30 ml Ether färbt sich beim Einleiten von 302 ml (12.3 mmol) C_2F_4 bei -78°C gelb. Der Feststoff wird wie oben beschrieben abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1.17 g (94 %).

f) aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCOOMe})_2$ (6)

In eine Suspension von 750 mg (2.16 mmol) **6** in 30 ml Ether werden bei 0°C 120 ml (4.9 mmol) C_2F_4 eingeleitet, wobei sich die Farbe von rot nach gelb ändert. Nach Abkühlung auf -78°C wird der Niederschlag wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 560 mg (94 %).

Die Substanz ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich. Sie zersetzt sich bei 112°C unter Abscheidung von Nickel.

$C_8H_{16}F_4N_2Ni$ (274.9)	Ber.	C 34.95	H 5.87	F 27.64	N 10.19	Ni 21.35
	Gef.	C 35.11	H 5.92	F 27.52	N 10.25	Ni 21.29

200 MHz 1H -NMR ($[D_8]THF$, $27^\circ C$): δ = 2.69 (NCH_3) und 2.35 (NCH_2).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, $37^\circ C$): δ = 109.6 (t, $J(FC)$ = 350 Hz, 2C, CF_2 =), 58.7 (t, $^1J(\dot{C}H)$ = 138 Hz, 2C, NCH_2), 48.62 (q, $^1J(CH)$ = 137 Hz, 4C, NCH_3).

188.3 MHz ^{19}F -NMR ($[D_8]THF$, $27^\circ C$): δ = -133.4.

IR (KBr): ν = 1650 (C=C), 1020, 995 cm^{-1} (C-F).

Reaktion von $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ (38) mit CO

Eine Lösung von 390 mg (1.42 mmol) **38** in 20 ml THF nimmt bei $20^\circ C$ 134 ml (5.5 mmol) CO (3.85 CO/Ni) auf. In der klaren, gelbgrünen Lösung läßt sich IR-spektroskopisch $Ni(CO)_4$ nachweisen.

Reaktion von $(TMEDA)Ni(C_2F_4)$ (38) mit $P(OPh)_3$

700 mg (2.55 mmol) **38** werden mit 10 ml $P(OPh)_3$ bei $20^\circ C$ versetzt. Bei Erwärmung auf $80^\circ C$ werden 54 ml (2.2 mmol) C_2F_4 (0.86 C_2F_4/Ni) freigesetzt und es entsteht eine intensiv gelb gefärbte Suspension. Das ^{31}P -NMR Spektrum (32.4 MHz, $[D_8]THF$) des Reaktionsansatzes zeigt Signale für $P(OPh)_3$ (δ = 128.3) und $Ni[P(OPh)_3]_4$ (δ = 129.9).

Reaktion von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit P(OⁱPr)₃

Eine Lösung von 520 mg (1.89 mmol) 38 in 40 ml THF wird bei Raumtemp. mit 0.93 ml (3.77 mmol) P(OⁱPr)₃ 14 d gerührt. Bei -78°C scheiden sich farblose Kristalle ab, die man abfiltriert, zweimal mit wenig Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 20°C trocknet.

Ausbeute 650 mg Ni[P(OⁱPr)₃]₄ (77 %). -

81.0 MHz ³¹P-NMR ([D₈]THF): δ = 155.7.

Reaktion von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit bipy

Eine gelbe Lösung von 490 mg (1.78 mmol) 38 in 30 ml THF wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 300 mg (1.90 mmol) bipy in 20 ml THF versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot, und nach kurzer Zeit bildet sich ein gleichfarbener Niederschlag, den man abfiltriert, zweimal mit 20 ml Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 450 mg (bipy)Ni(C₂F₄) (80 %). -

IR (KBr): δ = 1030, 1010 cm⁻¹.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien

Eine Lösung von 760 mg (2.01 mmol) 38 und 580 mg (2.02 mmol) 1,4-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien in 65 ml wird 20 d bei Raumtemp. belassen. 600 mg Edukt können zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Styrol

Eine Lösung von 530 mg (1.93 mmol) **38** und 0.23 ml (2.00 mmol) Styrol werden in 40 ml THF bei Raumtemp. 10 d aufbewahrt. 430 mg (81 %) Edukt-Komplex können zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Butadien

In einem Autoklaven werden 460 mg (1.67 mmol) **38** und 10 ml Butadien bei 20°C (3 bar Innendruck) 20 h gerührt. Aus der Reaktionsmischung können 390 mg Edukt-Komplex (85 %) zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit 2,3-Dimethylbutadien

450 mg (1.64 mmol) **38** werden mit 3 ml 2,3-Dimethylbutadien (Sdp. 69°C) 24 Stunden refluxiert. Danach können 420 mg Edukt-Komplex (93 %) zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Allen

Eine Lösung von 600 mg (2.18 mmol) **38** in 30 ml THF wird mit 120 ml (4.90 mmol) Allen 12 d bei Raumtemp. belassen. Durch Abkühlen können 570 mg Edukt-Komplex (95 %) zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit 2,5-Dimethylbuta-2,3,4-trien

Eine Lösung von 480 mg (1.75 mmol) 38 in 50 ml THF wird mit 190 mg (1.76 mmol) 2,5-Dimethylbuta-2,3,4-trien 2 d bei Raumtemp. gehalten. Nach Filtration von polymerem Butatrien können durch Abkühlen 430 mg Edukt-Komplex (89 %) zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit CO₂

Eine gelbe Lösung von 430 mg (1.56 mmol) 38 in 30 ml THF wird mit 212 ml (8.6 mmol) CO₂ bei Raumtemp. 3 d gerührt, ohne daß eine Farbänderung eintritt. 370 mg Edukt-Komplex (86 %) können zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Diphenylacetylen

Eine Lösung von 720 mg (2.62 mmol) 38 und 480 mg (2.69 mmol) Diphenylacetylen in 50 ml THF wird bei Raumtemp. 11 Tage aufbewahrt. Nach Einengen der Lösung im Vakuum und Zugabe von 40 ml Pentan werden 400 mg Edukt-Komplex (55 %) zurückgewonnen.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Phenylacetylen

Eine Lösung von 520 mg (1.89 mmol) 38 und 0.22 ml (1.99 mmol) Phenylacetylen in 40 ml THF wird bei 20°C für 12 d gehalten. Nach Einengen der Lösung und Zugabe von 30 ml Pentan werden 470 mg Edukt-Komplex (90 %) zurückgewonnen.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Butin-2

Eine Lösung von 460 mg (1.67 mmol) 38 in 30 ml THF wird mit 0.13 ml Butin-2 bei 20°C für 13 d aufbewahrt. Danach können 360 mg Edukt-Komplex (78 %) zurückgewonnen werden.

Umsetzung von (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) mit Hexin-1

Eine Lösung von 500 mg (1.82 mmol) 38 und 0.21 ml Hexin-1 in 35 ml THF wird bei 20°C 10 Tage gehalten. Danach lassen sich 380 mg Edukt-Komplex (76 %) isolieren.

XXI.2. (N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylentriamin)(tetrafluorethen)nickel(0) (39)

a) aus Ni(C₂H₄)₃

In eine aus 1.28 g (5.52 mmol) Ni(CDT) und Ethen hergestellte Lösung von Ni(C₂H₄)₃ in 20 ml Ether und 2 ml PMDTA werden bei -78°C 410 ml (16.7 mmol) C₂F₄ eingeleitet. Dabei fallen geringe Mengen eines blaßgelben Niederschlags aus; nach Zugabe von 20 ml Pentan scheidet sich ein feinkristalliner gelber Niederschlag ab, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 20°C trocknet. Ausbeute 1.64 g (89 %).

b) aus Ni(CDT)

In eine Lösung von 1.58 g (6.81 mmol) Ni(CDT) in 20 ml THF und 2 ml PMDTA werden bei -78°C 395 ml (16.1 mmol) C₂F₄ eingeleitet. Dabei färbt sich die zunächst rote Lösung gelb und es fallen geringe Mengen eines gelben Niederschlags aus. Der Ansatz wird im Vakuum auf 10 ml eingeeengt und mit 70 ml Pentan versetzt. Über Nacht scheiden sich feine gelbe Kristalle ab, die man wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 1.95 g (86 %).

c) aus Ni(COD)₂

Einer Suspension von 1.50 g (5.45 mmol) Ni(COD)₂ in 15 ml THF und 2 ml PMDTA werden bei Raumtemp. über 48 Stunden 222 ml (9.06 mmol) C₂F₄ zugeführt. Dabei ändert sich die Farbe des Reaktionsansatzes nicht. Nach Zugabe von 80 ml Pentan kristallisieren bei -78°C gelbe Nadeln, die man mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum bei 20°C trocknet. Ausbeute 1.57 g (87 %).

39 ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF wie auch in Toluol gut löslich. Die Substanz zersetzt sich bei 47°C unter Abscheidung von Nickel.

C ₁₁ H ₂₃ F ₄ N ₃ Ni (332.0)	Ber.	C 39.79	H 6.98	F 22.89	N 12.66	Ni 17.68
	Gef.	C 39.63	H 7.16	F 22.62	N 12.85	Ni 17.85

200 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, 27°C): δ = 3.08, 2.93, 2.46, 2.39 (jeweils m, 2H, NCH₂), 2.76 (s, 3H, NCH₃), 2.47 (m, 12H, N(CH₃)₂).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 37°C): $\delta = 108.9$ (m, 2C, $^1\text{J}(\text{CF}) = 357$ Hz, C_2F_4), 58.9 (2C, NCH_2), 58.0 (2C, N^+CH_2), 47.3 (4C, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 46.4 (1C, NCH_3).

188.3 MHz ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = -132.7$.

IR (KBr): $\nu = 1665$ (C=C), 1020, 995 cm^{-1} (C-F).

Reaktion von $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (39) mit CO

Eine Lösung von 390 mg (1.17 mmol) 39 in 25 ml Ether nimmt bei -78°C 110 ml (4.5 mmol) CO (3.82 CO/Ni) auf. In der klaren gelbgrünen Lösung wird $\text{Ni}(\text{CO})_4$ IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Reaktion von $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (39) mit $\text{P}(\text{OPh})_3$

220 mg (0.66 mmol) 39 wurden bei 20°C mit 10 ml $\text{P}(\text{OPh})_3$ versetzt. Dabei wurden 15.8 ml (0.64 mmol) C_2F_4 (0.98 $\text{C}_2\text{F}_4/\text{Ni}$) freigesetzt.

Reaktion von $(\text{PMDTA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (39) mit TMEDA

Eine Suspension von 460 mg (1.38 mmol) 39 in 15 ml Ether wurde mit 0.21 ml TMEDA über Nacht gerührt. Dabei wurde die Farbe der Suspension langsam heller, und nach Zugabe von 40 ml Pentan wurden 330 mg $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (87 %) isoliert.

XXI.3. (N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)(tetrafluorethen)nickel(0) (40)

a) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$

In eine aus 660 mg (2.84 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 30 ml Ether werden bei -30°C 0.49 g (2.86 mmol) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan gegeben und 143 ml (5.8 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Es fällt sofort ein gelbbrauner Niederschlag aus, der bei -78°C abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet wird. Ausbeute 720 mg (77 %).

b) aus $\text{Ni}(\text{CDT})$

In eine Lösung von 700 mg (3.02 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und 520 mg (3.03 mmol) N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan in 20 ml Ether werden bei 0°C unter Rühren 194 ml (7.9 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Im Verlauf einer Stunde fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung wird der Ansatz mit 30 ml Pentan versetzt und über Nacht bei -78°C aufbewahrt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet. Ausbeute 800 mg (80 %).

40 ist in THF und Toluol gut, in Ether wenig löslich und in Pentan unlöslich. Der Komplex zersetzt sich bei 150°C unter Abscheidung von Nickel.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{F}_4\text{N}_3\text{Ni}$ (330.0)	Ber. C 40.04	H 6.41	F 23.03	N 12.73	Ni 17.79
	Gef. C 40.15	H 6.41	F 23.14	N 12.65	Ni 17.11

MS (70 eV, 139°C): m/z (%) = 329 (18, M^+), 248 (25), 229 (45), 201 (58), 58 (100).

IR (KBr): ν = 1600 (C=C), 970 cm^{-1} (C-F).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): δ = 2.97 (s, 9H, NCH_3), 2.83 (m, 6H, $^2\text{J}(\text{HH}) = -13.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{HH}_{\text{cis}}) = 4.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{HH}_{\text{trans}}) = 7.1$ Hz, NCH_2), 2.51 (m, 6H, $^3\text{J}(\text{HH}_{\text{cis}}) = 4.6$ Hz, NCH_2).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 37°C): δ = 107.9 (m, $^1\text{J}(\text{FC})$ ca. 358 Hz, C_2F_4), 56.3 (t, 6C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 134$ Hz, NCH_2), 51.1 (q, 3C, $^1\text{J}(\text{CH}) = 136$ Hz, NCH_3).

XXI.4. Bis(1-azabicyclo[2.2.2]octan)(tetrafluorethen)nickel(0) (41)

a) aus $\text{Ni}(\text{CDT})$

In eine rote Suspension von 1.35 g (5.82 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und 1.30 g (11.7 mmol) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan in 20 ml Ether werden bei 20°C 266 ml (10.9 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Innerhalb weniger Minuten färbt sich die Suspension gelb, und nach Zugabe von 30 ml Pentan wird der Ansatz zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht bei -78°C aufbewahrt; der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet. Ausbeute 1.76 g (79 %).

b) aus $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$

Zu einer aus 1.57 g (6.77 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellten Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 35 ml Pentan werden bei -20°C 1.51 g (13.6 mmol) 1-Azabicyclo[2.2.2]octan gegeben.

und der Reaktionslösung werden 270 ml (11.0 mmol) C_2F_4 zugeführt. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wird bei $-78^\circ C$ abfiltriert, zweimal mit 20 ml kaltem Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei $20^\circ C$ getrocknet. Ausbeute 2.39 g (93 %).

41 ist in Pentan und Ether wenig, dagegen gut in THF löslich. Der Feststoff zersetzt sich bei $148^\circ C$ unter Abscheidung von Nickel. In THF-Lösung zersetzt sich **41** schon oberhalb $-70^\circ C$.

$C_{16}H_{26}F_4N_2Ni$ (381.1)	Ber.	C 50.43	H 6.88	F 19.94	N 7.35	Ni 15.41
	Gef.	C 50.25	H 6.97	F 19.98	N 7.16	Ni 15.52

200 MHz 1H -NMR ($[D_8]THF$, $-80^\circ C$): δ = 2.79 (12H, NCH_2), 1.65 (2H, CH), 1.50 (12H, $-CH_2-$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$, $-90^\circ C$): δ = 103.0 (t, 2C, $^1J(FC)$ = 364 Hz, C_2F_4), 51.3 (6C, NCH_2), 26.2 (6C, $-CH_2-$), 20.9 (2C, CH).

IR (KBr): ν = 1650 (C=C), 1015, 990 cm^{-1} (C-F).

Reaktion von $(C_7H_{13}N)_2Ni(C_2F_4)$ (**41**) mit CO

Eine gelbbraune Lösung von 540 mg (1.42 mmol) **41** in 40 ml THF nimmt bei $-78^\circ C$ 168 ml (6.86 mmol) CO (4.8 CO/Ni) auf, wobei sich der Ansatz braun färbt. Im IR-Spektrum der Reaktionslösung ist eine Bande ν = 2020 cm^{-1} auf $Ni(CO)_4$ zurückzuführen, während die stärkere Bande ν = 1970 cm^{-1} auf $(C_7H_{13}N)Ni(CO)_3$ hindeutet.

Reaktion von $(C_7H_{13}N)_2Ni(C_2F_4)$ (41) mit $P(OPh)_3$

Beim Versetzen von 300 mg (0.79 mmol) 41 mit 10 ml $P(OPh)_3$ werden 16 ml (0.65 mmol) C_2F_4 frei (0.83 C_2F_4/Ni).

XXI.5. Bis[(tetrafluorethen)nickel(0)]bis(μ -(trans-N,N,N',N'-tetramethyl-but-2-en-1,4-diamin) (42)

a) aus $Ni(CDT)$

In eine Lösung von 1.08 g (4.66 mmol) $Ni(CDT)$ und 1 ml TMBDA in 25 ml Ether werden bei 0°C unter Rühren 178 ml (7.26 mmol) C_2F_4 im Verlauf einer Stunde eingeleitet, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird zur Vervollständigung der Kristallisation bei -78°C aufbewahrt, dann abfiltriert, zweimal mit 20 ml Pentan gewaschen und bei Raumtemp. im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute 1.17 g (83 %).

b) aus $Ni(C_2H_4)_3$

Zu einer aus 1.31 g (5.65 mmol) $Ni(CDT)$ und Ethen hergestellten Lösung von $Ni(C_2H_4)_3$ in 25 ml Ether wird 1 ml TMBDA gegeben, und bei 0°C werden 239 ml (9.75 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Es fällt sofort ein gelber Niederschlag aus, den man nach bei -78°C erfolgter Vervollständigung der Kristallisation abfiltriert, zweimal mit kaltem Ether wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 1.62 g (95 %).

c) aus Ni(COD)_2

In eine Suspension von 2.01 g (7.31 mmol) Ni(COD)_2 in 40 ml THF werden nach Zugabe von 1.5 ml TMBDA unter Rühren bei Raumtemp. 338 ml (13.8 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Innerhalb von 4 h färbt sich die zunächst gelbe Suspension hellbraun. Nach Zugabe von 50 ml Pentan hält man den Ansatz über Nacht bei -78°C . Der Niederschlag wird abfiltriert, mit zweimal 20 ml Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bei 20°C getrocknet. Ausbeute 1.34 g (61 %).

42 ist in THF wenig, in Ether und Pentan kaum löslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 150°C unter Abscheidung von Nickel.

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{F}_8\text{N}_4\text{Ni}_2$ (602.0)	Ber.	C 39.91	H 6.03	F 25.25	N 9.31	Ni 19.51
	Gef.	C 40.02	H 6.10	F 25.16	N 9.37	Ni 19.42

IR (KBr): $\nu = 1650$ (C=C), 980 cm^{-1} (C-F).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 5.57$ (m, 4H, =CH-), 2.82 (m, 8H, NCH_2), 2.13 (24H, NCH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 37°C): $\delta = 131.5$ (d, 4C, $^1J(\text{CH}) = 152\text{ Hz}$, =CH-), ca. 108 (sehr schwach, C_2F_4), 62.45 (t, 4C, NCH_2), 45.5 (q, 8C, NCH_3).

188.3 MHz ^{19}F -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = -131.5$.

Reaktion von 42 mit CO

Eine Suspension von 710 mg (2.36 mmol) **42** in 35 ml THF reagiert bei Raumtemp. mit 182 ml (7.43 mmol) CO (3.15 CO/Ni), wobei eine klare gelbgrüne Lösung entsteht. In dieser läßt sich IR-spektroskopisch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nachweisen.

XXI.6. Bis[(tetrafluorethen)nickel(0)]bis(μ -ethylendiamin) (**43**)

Eine aus 1.01 g (4.35 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$ und Ethen hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 40 ml Ether wird mit 0.3 ml (4.5 mmol) Ethylendiamin bei -30°C zu einer gelben Suspension von $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-en})$ (**24**) umgesetzt. Hierin werden 300 ml (12.2 mmol) C_2F_4 eingeleitet, wobei sich die Suspension gelbbraun färbt. Der Niederschlag wird bei -78°C abfiltriert, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und bei -30°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 690 mg (72 %).

43 ist in THF schwerlöslich, in Pentan und Ether unlöslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb -30°C unter Schwarzfärbung.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_8\text{N}_4\text{Ni}_2$ (437.6)	Ber.	C 21.96	H 3.69	F 34.73	N 12.80	Ni 26.83
	Gef.	C 21.78	H 3.81	F 34.76	N 12.72	Ni 26.88

IR (KBr, -45°C): $\nu = 3340, 3290, 3190$ (N-H), 1600 (C=C, überlagert von δ NH_2), 1030, 980 cm^{-1} (C-F).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 2.45$ (br., 8H, NH_2), 2.00 (br., 8H, NCH_2).

**XXI.7. (N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)nickela-4,4',5,5'-tetrafluorocyclopent-2-en
(44)**

Einer gelben Lösung von 970 mg (3.53 mmol) (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) in 70 ml THF werden 246 ml (10.0 mmol) C₂H₂ zugeführt. Im Verlauf von 8 d färbt sich die Reaktionslösung dunkelbraun und es scheidet sich Polyacetylen ab. Es wird nochmals Acetylen (140 ml, 5.7 mmol) eingeleitet und weitere 5 d gerührt. Nach Filtration von Cupren und Waschen des Niederschlages mit 70 ml THF wird die Lösung im Ölpumpenvakuum auf 15 ml eingengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Bei -78°C scheiden sich über Nacht rotbraune Kristalle ab, die man mittels Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Ölpumpenvakuum trocknet. Ausbeute 850 mg (80 %).

44 ist in THF und Ether gut, in Pentan wenig löslich. Schmp. 230°C (Zers.)

C ₁₀ H ₁₈ F ₄ N ₂ Ni (301.0)	Ber.	C 39.91	H 6.03	F 25.25	N 9.31	Ni 19.51
	Gef.	C 39.76	H 6.15	F 25.16	N 9.26	Ni 19.62

MS (70 eV, 105°C): m/z (%) = 300 (M⁺, 5), 281 (M⁺ - F, 1), 174 ((TMEDA)Ni⁺, 35), 58 (CH₂NMe₂, 100).

IR (KBr): ν = 1560 (-HC=CH-), 1165 cm⁻¹ (C-F).

200 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, 27°C): δ = 5.80 (m, 1H, ⁴J(HF) = 2.5 Hz, ³J(HH) = 7.9 Hz, NiCH=), 5.66 (m, 1H, ³J(FH) = 5.1 Hz, =CH-CF₂), 2.60 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.45 (s, 6H, N'(CH₃)₂), 2.44 (s, 4H, NCH₂).

75.5 MHz ¹³C-NMR ([D₈]THF, 38°C): δ = 161.2 (m, 1C, ³J(CF) = 13.9 Hz, ¹J(CH) = 134 Hz, NiCH=), 137.0 (m, 1C, ¹J(CF) = 314 Hz, ²J(CF) = 26 Hz, NiCF₂-), 135.0

(m, 1C, $^2J(\text{CF}) = 25 \text{ Hz}$, $^3J(\text{CF}) = 3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{CH}) = 162 \text{ Hz}$, =CH-), 131.8 (m, 1C, $^1J(\text{CF}) = 254 \text{ Hz}$, $^2J(\text{FC}) = 22 \text{ Hz}$, -CF₂-), 60.5 (t, 1C, NCH₂), 60.1 (t, 1C, N'CH₂), 48.1 (q, 4C, NCH₃ und N'CH₃).

188.3 MHz ^{19}F -NMR ([D₈]THF, 27°C): $\delta = -100.5$, -105.4 (jeweils s, 2F, CF₂).

Umsetzung von 44 mit CO

Eine Lösung von 500 mg (1.66 mmol) **44** in 30 ml THF zeigt mit CO bei 20°C innerhalb 4 h keine Reaktion. Bei -78°C kristallisieren 460 mg des braunen Edukt-Komplexes (92 %).

Umsetzung von 44 mit PMe₃

Eine Lösung von 450 mg (1.50 mmol) **44** und 0.31 ml (3.03 mmol) PMe₃ in 50 ml THF wurde bei Raumtemp. gerührt. Proben der Reaktionslösung wurden mit [D₈]THF versetzt und ^{31}P -NMR-spektroskopisch (32.4 MHz, -80°C) vermessen.

Nach 4 d Reaktionszeit beobachtete man ein Hauptsignal bei $\delta_{\text{P}} = -60$ (breit, 54 %) für freies PMe₃ sowie Signale bei $\delta_{\text{P}} = -19.3$ (Ni(PMe₃)₄, 8 %) und $\delta_{\text{P}} = 34.6$ (38 %, nicht identifiziert).

Nach 20 d Reaktionszeit lagen fast unverändert 50 % freies PMe₃ vor; das Signal der unbekannten Komponente hatte auf 13 % zugunsten von Ni(PMe₃)₄ (38 %) abgenommen.

Umsetzung von 44 mit Maleinsäureanhydrid

Eine braune Lösung von 500 mg (1.66 mmol) **44** und 320 mg (3.26 mmol) Maleinsäureanhydrid (MSA) in 40 ml THF zeigte bei Raumtemp. innerhalb von 5 d keine Reaktion. Bei -78°C kristallisierten 500 mg Substanz aus, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einer Mischung von ungebundenem MSA und Edukt-Komplex bestanden.

XXII. Phosphan-Nickel-Tetrafluorethen-Komplexe

XXII.1. Bis[[bis(dimethylphosphino)ethan](tetrafluorethen)nickel(0)][μ -bis(dimethylphosphino)ethan] (45)

Eine Lösung von 0.43 g (1.56 mmol) (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) in 50 ml THF wird bei Raumtemp. mit 0.39 ml (2.38 mmol) dmpe gerührt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein gelber Niederschlag. Man läßt noch 2 h bei Raumtemp. nachreagieren, filtriert dann den Niederschlag ab und trocknet ihn nach Waschen mit Pentan im ÖPV. Ausbeute: 0.53 g (88 %)

45 zersetzt sich bei 160°C unter Abscheidung von Nickel. Die Substanz löst sich in Pentan und Ether nicht; die Löslichkeit in THF, Toluol und DMF ist gering.

C ₂₂ H ₄₈ F ₈ Ni ₂ P ₆ (767.88)	Ber.	C 34.41	H 6.30	F 19.79	Ni 15.29	P 24.20
	Gef.	C 34.33	H 6.36	F 19.74	Ni 15.41	P 24.08

81 MHz ³¹P-NMR ([D₈]THF, -80°C): δ = 15.7 (m, J(P_AF) = 51.6 Hz, J(P_AP_M) = 21.7 Hz, 2P), -3.0 (m, 1P).

IR (KBr): ν = 980, 1040 cm⁻¹ (C-F).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit konnten ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren nicht aufgenommen werden.

XXII.2. [Bis(trimethylphosphan)](tetrafluorethen)nickel(0) (46)

a) aus (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38)

0.95 g (3.46 mmol) (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) werden in 35 ml THF gelöst und mit 0.71 ml (6.95 mmol) PMe₃ bei Raumtemp. 10 d gerührt. Eine Farbveränderung ist nicht festzustellen. Nachdem der Ansatz auf 5 ml eingeeengt worden ist, wird das nach Zugabe von 20 ml Pentan ausgefallene Produkt bei -78°C filtriert und im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 1.03 g (96 %)

b) aus (PMDTA)Ni(C₂F₄) (39)

Eine Lösung von 0.59 g (1.78 mmol) (PMDTA)Ni(C₂F₄) (39) in 40 ml THF wird mit 0.36 ml (3.53 mmol) PMe₃ 5 d bei Raumtemp. gerührt. Dabei intensiviert sich die Farbe des Reaktionsansatzes etwas. Nach Einengen auf 10 ml und Zugabe von 40 ml Pentan wird der gebildete Niederschlag bei -78°C filtriert und bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 0.32 g (58 %)

c) aus (CDT)Ni(C₂F₄) (37)

Eine Suspension von 1.29 g (5.56 mmol) Ni(CDT) in 40 ml Pentan wird bei -78°C mit 367 ml (14.98 mmol) C₂F₄ zu gelbem (CDT)Ni(C₂F₄) (37) umgesetzt. Anschließend wird die Suspension 14 d mit 1.7 ml (16.64 mmol) PMe₃ bei -78°C gerührt, wobei die Farbe etwas dunkler wird. Nachdem der Ansatz bei -30°C im HV auf 10 ml eingeeengt worden ist, wird er mit 40 ml Pentan versetzt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird bei -78°C filtriert und bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 1.67 g (97 %)

46 ist in Pentan wenig und in Ether und THF gut löslich. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 118°C unter Nickelabscheidung.

Eine korrekte Elementaranalyse konnte trotz wiederholter Messung nicht erhalten werden.

81 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = -14.8$ (quint., $J(\text{PF}) = 49.5$ Hz).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 1.25$ (d, $J(\text{PH}) = 5.5$ Hz).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 121.5$ (m, $^1J(\text{CF}) = 350$ Hz, 2C, $=\text{CF}_2$),
19.9 (m, $^1J(\text{CH}) = 128$ Hz, 6C, PCH_3).

IR (KBr): $\nu = 990, 1040 \text{ cm}^{-1}$ (C-F).

Umsetzung von **46** mit Triphenylphosphan

Eine Lösung von 0.46 g (1.48 mmol) **46** und 0.74 g (2.82 mmol) PPh_3 in 50 ml THF wird 10 d bei Raumtemp. gerührt. Im ^{31}P -NMR Spektrum (32.3 MHz, THF und $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C) des Reaktionsansatzes sind nur die Signale der beiden Edukte $[(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)]: \delta = -15.6 \text{ ppm}$; $\text{PPh}_3: \delta = -8.6 \text{ ppm}$] zu sehen.

Umsetzung von **46** mit Ethin

Eine Lösung von 0.38 g (1.22 mmol) **46** in 30 ml THF wird 8 d bei -10°C mit 55 ml (2.24 mmol) C_2H_2 gerührt. Im ^{31}P -NMR Spektrum (32.3 MHz, THF und $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C) des Reaktionsansatzes ist neben Spuren von $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ ($\delta = -20.1 \text{ ppm}$) nur das

Signal des Eduktes zu erkennen.

Reaktion von 46 mit P(OMe)_3

Eine Lösung von 0.54 g (1.74 mmol) 46 in 40 ml THF wird 10 Tage bei Raumtemp. mit 0.40 ml P(OMe)_3 gerührt. Nach Einengen auf 10 ml und Zugabe von 20 ml Pentan fallen bei -78°C 0.33 g Produkt aus. Laut 81 MHz ^{31}P -NMR-Spektrum (-80°C , $[\text{D}_8]\text{THF}$) handelt es sich um ein 1:1-Gemisch der Komplexe $(\text{PMe}_3)_2[\text{P(OMe)}_3]\text{Ni(C}_2\text{F}_4)$ ($\delta(\text{P}_\text{A}) = 162.0$ ppm; $\delta(\text{P}_\text{M}) = -15.2$ ppm; $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = 7.1$ Hz, $J(\text{P}_\text{A}\text{F}) = 65.4$ Hz, $J(\text{P}_\text{M}\text{F}) = 50.3$ Hz) sowie $(\text{PMe}_3)[\text{P(OMe)}_3]_2\text{Ni(C}_2\text{F}_4)$ ($\delta(\text{P}_\text{A}) = 151.5$ ppm; $\delta(\text{P}_\text{M}) = -1.5$ ppm; $J(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{M}) = 28.8$ Hz, $J(\text{P}_\text{A}\text{F}) = 135.1$ Hz, $J(\text{P}_\text{M}\text{F}) = 44.3$ Hz).

XXII.3. [Bis(triethylphosphan)](tetrafluorethen)nickel(0) (47)

0.73 g (2.66 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Ni(C}_2\text{F}_4)$ (38) werden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemp. 18 d mit 0.77 ml (5.28 mmol) PEt_3 gerührt. Dabei kann eine leichte Farbverdunkelung festgestellt werden. Der Ansatz wird auf 5 ml eingeeengt und mit 40 ml Pentan versetzt. Das ausfallende gelbe Produkt wird bei -78°C filtriert und im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 0.69 g (66 %)

47 zersetzt sich bei 57°C . Die Substanz ist in Pentan schlecht und in Ether und THF gut löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{F}_4\text{NiP}_2$ (395.05)

Ber. C 42.57 H 7.65 F 19.24 Ni 14.86 P 15.68

Gef. C 42.39 H 7.86 F 19.35 Ni 14.75 P 15.55

81 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 16.25$ (br.).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 1.70$ (m, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.6$ Hz, $^2\text{J}(\text{PH}) = 6.6$ Hz, 12H, PCH_2), 1.12 (m, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{PH}) = 15.2$ Hz, 18H, $-\text{CH}_3$).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 116.4$ (m, $^1\text{J}(\text{CF}) = 350$ Hz, 2C, $=\text{CF}_2$), 17.1 (m, $^1\text{J}(\text{CH}) = 128$ Hz, 6C, CH_2), 8.7 (q, $^1\text{J}(\text{CH}) = 127$ Hz, 6C, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 1020, 1055 \text{ cm}^{-1}$ (C-F).

XXII.4. [Bis(diisopropylphosphino)ethan](tetrafluorethen)nickel(0) (48)

a) aus $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38)

Eine Lösung von 0.56 g (2.04 mmol) $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (38) in 30 ml THF wird bei Raumtemp. 3 d mit 0.62 ml (2.04 mmol) d^ippe gerührt. Eine Farbveränderung kann nicht beobachtet werden. Anschließend wird der Ansatz auf 10 ml eingengt und mit 30 ml Pentan versetzt. Der sich bildende gelbe Niederschlag wird bei -78°C filtriert und bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 0.79 g (92 %)

b) aus $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$

Eine aus 0.91 g (3.92 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$, Ethen und 1.10 ml (3.61 mmol) d^ippe hergestellte Lösung von $(\text{d}^i\text{ppe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 35 ml Ether wird bei -78°C mit 387 ml (15.8 mol) C_2F_4 versetzt. Der sich sofort bildende gelbe Niederschlag wird filtriert und bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 1.35 g (81 %)

48 zersetzt sich bei 140°C unter Nickelabscheidung. Die Substanz ist in Pentan wenig und in Ether und THF gut löslich.

$C_{16}H_{32}F_4NiP_2$ (421.08)

Ber. C 45.64 H 7.66 F 18.05 Ni 13.92 P 14.71

Gef. C 45.59 H 7.70 F 17.91 Ni 14.06 P 14.70

81 MHz ^{31}P -NMR (D_8]THF, -80°C): δ = 72.12 (m).

200 MHz 1H -NMR ($[D_8]$]THF, 27°C): δ = 2.10 (m, 4H, PCH), 1.76 (d, $^2J(PH)$ = 8.0 Hz, 4H, PCH_2), 1.17 (m, 24H, CH_3).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[D_8]$]THF, 37°C): δ = 119.73 (m, $^1J(CF)$ = 356 Hz, 2C, $=CF_2$), 25.28 (m, $^1J(CH)$ = 127 Hz, $^1J(CP)$ = 21.7 Hz, 4C, PCH), 21.45 (m, $^1J(CH)$ = 130 Hz, $J(CP + CP')$ = 36.2 Hz, 2C, PCH_2), 19.60 (m, $^1J(CH)$ = 127 Hz, 2C, CH_3), 19.29 (m, $^1J(CH)$ = 127 Hz, 2C, CH_3).

188 MHz ^{19}F -NMR ($[D_8]$]THF, 27°C): δ = -131.04 (t, $J(PF)$ = 29 Hz).

IR (KBr): ν = 1015, 1050 cm^{-1} (C-F).

MS (70 eV): m/z (%) = 401 (2), 370 (1), 339 (2), 320 (72), 278 (62), 236 (100).

XXII.5. [Bis(dicyclohexylphosphino)ethan](η^2 -tetrafluorethen)nickel(0) (49)

a) aus (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38)

Eine Lösung von 0.50 g (1.82 mmol) (TMEDA)Ni(C₂F₄) (38) in 50 ml THF wird 15 d bei Raumtemp. mit 0.77 g (1.82 mmol) dcpe gerührt. Nachdem der Reaktionsansatz auf 5 ml eingeeengt und mit 20 ml Pentan versetzt wurde, fällt bei -78°C ein hellbrauner Niederschlag aus. Nach Filtration und Waschen mit Pentan wird dieser im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 0.80 g (76 %)

b) aus Ni(CDT)

In eine rote Lösung von 0.38 g (1.64 mmol) Ni(CDT) und 0.70 g (1.66 mmol) dcpe werden bei -10°C 74 ml C₂F₄ eingeleitet. Dabei färbt sich der Reaktionsansatz hellbraun und es fällt ein gleichfarbener Niederschlag aus. Dieser wird bei -78°C filtriert, mit Pentan gewaschen und im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 0.85 g (89 %)

Die Substanz zersetzt sich bei 140°C unter Nickelabscheidung. 49 ist in Pentan nicht, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich.

C₂₈H₄₈F₄NiP₂ (581.35)

Ber. C 57.85 H 8.32 F 13.07 Ni 10.10 P 10.60

Gef. C 57.95 H 8.14 F 13.01 Ni 10.22 P 10.63

81 MHz ³¹P-NMR ([D₈]THF, -80°C): δ = 63.9 (m).

200 MHz ¹H-NMR ([D₈]THF, 27°C): δ = 1.65 (m), 1.15 (m).

75.5 MHz ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 37°C): δ = 119.6 (m, $^1\text{J}(\text{CF})$ = 354 Hz, 2C, $=\text{CF}_2$), 35.1 (m, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 125 Hz, $^1\text{J}(\text{CP})$ = 21.4 Hz, 4C, PCH), 30.1 (t, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 128 Hz, 8C, CH_2), 28.0 (m, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 128 Hz, $^3\text{J}(\text{CP})$ = 10.0 Hz, 4C, CH_2), 27.9 (m, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 128 Hz, $^3\text{J}(\text{CP})$ = 11.0 Hz, 4C, CH_2), 27.0 (t, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 126 Hz, 4C, CH_2), 21.4 (m, $^1\text{J}(\text{CH})$ = 130 Hz, $^1\text{J}(\text{CP})$ = 36.7 Hz, 2C, PCH_2).

IR (KBr, 27°C): ν = 1020, 1045 cm^{-1} (C-F).

XXIII. Bis(phosphan)nickelaoctafluorocyclopentan-Komplexe

XXIII.1. [Bis(dimethylphosphino)ethan]nickelaoctafluorocyclopentan (50)

a) aus $[(\text{dmpe})(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-dmpe})$ (45)

0.39 g (0.51 mmol) $[(\text{dmpe})(\text{C}_2\text{F}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-dmpe})$ (45) werden in 30 ml THF suspendiert und bei Raumtemp. 7 d mit 168 ml (6.86 mmol) C_2F_4 gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird der Niederschlag filtriert und im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 0.41 g (98.7 %)

b) aus $[(\text{dmpe})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-dmpe})$

Eine aus 0.95 g (3.97 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$, Ethen und 0.98 ml (5.97 mmol) dmpe hergestellte Lösung von $[(\text{dmpe})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Ni}]_2(\mu\text{-dmpe})$ in 30 ml Ether wird bei -20°C mit 200 ml (8.16 mol) C_2F_4 versetzt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und 14 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Einengen auf 15 ml und Zugabe von 30 ml Pentan wird der sich bildende

Niederschlag bei -78°C filtriert und im ÖPV bei Raumtemp. getrocknet. Ausbeute: 1.46 g (90.0 %)

c) aus Ni(CDT)

1.17 g (5.04 mmol) Ni(CDT) werden in 40 ml Ether suspendiert und bei -78°C mit 1.24 ml (7.56 mmol) dmpe und 500 ml (20.41 mmol) C_2F_4 versetzt. Über Nacht erwärmt man den Ansatz auf Raumtemp. und rührt anschließend noch 10 d bei gleicher Temperatur. Die gelbbraune Suspension wird bei -78°C filtriert und nach Waschen mit 20 ml Pentan bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 1.77 g (85.9 %)

50 zersetzt sich bei 155°C . Die Substanz ist in Pentan kaum, in Ether wenig und in THF und Toluol gut löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_8\text{NiP}_2$ (408.88)

Ber. C 29.38 H 3.94 F 37.17 Ni 14.36 P 15.15

Gef. C 29.47 H 3.79 F 37.54 Ni 14.55 P 15.26

81 MHz ^{31}P -NMR (D_8]THF, -80°C): $\delta = 37.46$ (quint., $J(\text{PF}) = 28.3$ Hz).

80 MHz ^1H -NMR (D_8]THF, 27°C): $\delta = 1.78$ (d, $^2J(\text{PH}) = 14.6$ Hz, 4H, PCH_2), 1.46 (d, $^2J(\text{PH}) = 10.5$ Hz, 12H, PCH_3).

IR (KBr): $\nu = 1140\text{ cm}^{-1}$ (C-F).

XXIII.2. [Bis(trimethylphosphan)]nickelaoctafluorocyclopentan (51)

a) aus $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (46)

Eine Lösung von 0.45 g (1.45 mmol) $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (46) in 30 ml THF wird bei Raumtemp. mit 139 ml (5.67 mmol) C_2F_4 6 d gerührt. Nachdem der Ansatz auf 5 ml eingengt worden ist, wird mit 25 ml Pentan versetzt und der entstehende Niederschlag bei -78°C filtriert. Das Produkt wird nach Waschen mit Pentan bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet. Ausbeute: 0.57 g (95.8 %)

b) aus $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$

Eine aus 1.10 g (4.74 mmol) $\text{Ni}(\text{CDT})$, Ethen und 0.97 ml (9.50 mmol) PMe_3 hergestellte Lösung von $(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ in 30 ml Ether wird bei -55°C mit 483 ml (19.7 mmol) C_2F_4 versetzt. Sofort bildet sich ein gelber Niederschlag, der bei -78°C filtriert, mit Pentan gewaschen und bei Raumtemp. getrocknet wird. Ausbeute: 1.61 g (82.6 %)

51 schmilzt bei 180°C unter Zersetzung. Die Substanz ist in Pentan wenig und in Ether und THF gut löslich.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_8\text{NiP}_2$ (410.90)

Ber. C 29.23 H 4.42 F 36.99 Ni 14.29 P 15.08

Gef. C 29.19 H 4.50 F 36.77 Ni 14.15 P 14.95

81 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = -10.3$ (quint., $J(\text{PF}) = 30.0$ Hz).

80 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 1.40$ (d, $J(\text{PH}) = 8.8$ Hz).

IR (KBr): $\nu = 1160 \text{ cm}^{-1}$ (C-F).

MS (70 eV): m/z (%) = 410 (M^+ , 16), 229 (15), 210 (31), 209 (49), 136 (21), 134 (55), 76 (100).

Umsetzung von 51 mit Ethin

Eine Lösung von 0.62 g (1.51 mmol) **51** in 30 ml THF wird mit 207 ml (8.45 mmol) Acetylen versetzt. Innerhalb von 14 d ändert sich die Farbe von gelb nach dunkelbraun. Nach Filtration von Polyacetylen können aus der gelben Lösung 0.39 g (63 %) Edukt-Komplex zurückgewonnen werden.

Umsetzung von 51 mit Butadien

Eine Lösung von 0.41 g (1.00 mmol) **51** in 20 ml THF wird bei -78°C mit 3 ml Butadien versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Nachdem der Ansatz weitere 12 d bei dieser Temperatur gerührt hat, können 0.31 g (0.76 mmol; 75.6 %) Edukt zurückgewonnen werden.

Umsetzung von 51 mit TMEDA

Eine Lösung von 0.51 g (1.24 mmol) **51** in 40 ml THF wird 12 d mit 0.19 ml (1.26 mmol) TMEDA gerührt. 0.34 g (66.6 %) Edukt können zurückgewonnen werden.

XXIII.3. [Bis(diisopropylphosphino)ethan]nickelaoctafluorocyclopentan (52)

Eine aus 1.33 g (5.73 mmol) Ni(CDT) hergestellte Lösung von $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ in 30 ml Ether wird mit 1.75 ml (5.74 mmol) $\text{d}^{\text{i}}\text{ppe}$ versetzt und nach Zugabe von 50 ml THF werden bei -20°C 466 ml (19.02 mmol) C_2F_4 eingeleitet. Dabei bildet sich zunächst $(\text{d}^{\text{i}}\text{ppe})\text{Ni}(\text{C}_2\text{F}_4)$ (48). Der Ansatz wird anschließend auf Raumtemp. erwärmt und 20 d bei dieser Temperatur gerührt. Nach Einengen auf 10 ml und Zugabe von 40 ml Pentan fällt über Nacht bei -78°C ein gelber Niederschlag aus, der filtriert, mit Pentan gewaschen und bei Raumtemp. im ÖPV getrocknet wird. Ausbeute: 2.45 g (82.2 %)

52 zersetzt sich bei 210°C . Sie ist in Pentan wenig und in Ether und THF gut löslich.

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{NiP}_2$ (521.10)	Ber. C 41.49 H 6.19 F 29.17 Ni 11.27 P 11.89
	Gef. C 41.15 H 6.25 F 29.42 Ni 11.15 P 11.85

81 MHz ^{31}P -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 75.2$ (quint., $\text{J}(\text{PF}) = 23.0$ Hz).

200 MHz ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 2.30$ (m, 4H, PCH), 1.87 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 11.5$ Hz, 4H, PCH_2), 1.32 (m, 24H, CH_3).

IR (KBr): $\nu = 1140 \text{ cm}^{-1}$ (C-F).

MS (70 eV): $m/z(\%) = 520 (\text{M}^+)$, 339 ($\text{d}^{\text{i}}\text{ppeNiF}$).

XXIV. Literaturverzeichnis

- 1) G. Wilke, *Angew. Chem.* 72 (1960) 581.
- 2) B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
- 3) K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 565.
- 4) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* 85 (1973) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 943.
- 5) a) K. Jonas, Dissertation, Universität Bochum 1968;
b) A. Aradi, G. Wilke, C. Krüger, unveröffentlicht.
- 6) G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, *Angew. Chem.* 73 (1961) 37.
- 7) G. Wilke, G. Herrmann, *Angew. Chem.* 74 (1962) 693.
- 8) P. W. Jolly, I. Tkatschenko, G. Wilke, *Angew. Chem.* 83 (1971) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 328.
- 9) W. Kaschube, Dissertation, Universität Bochum 1987.
- 10) W. Kaschube, G. Wilke, W. Bonrath, C. Krüger, unveröffentlicht.
- 11) P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Bd. 6. Pergamon, London, 1982, S. 101 ff.

- 12) a) B. Bössemeier, P. W. Jolly, R. Salz, 7th Intern. Conf. Organomet. Chem., Venedig 1975, 184;
b) T. Joswig, Dissertation, Universität Bochum 1984.
- 13) W. Mayer, G. Wilke, R. Benn, R. Goddard, C. Krüger, Monatsh. Chem. 116 (1985) 879.
- 14) W. Schröder, Diplomarbeit, Universität Bonn 1986.
- 15) W. Schröder, K. R. Pörschke, J. Organomet. Chem. 322 (1987) 385.
- 16) W. Kaschube, K. R. Pörschke, G. Wilke, 1988, J. Organomet. Chem im Druck.
- 17) P. Binger, T. R. Martin, private Mitteilung.
- 18) a) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 3533;
b) R. G. Pearson, J. Chem. Educ. 45 (1968) 581, 643;
c) I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, J. Wiley, New York.
- 19) F. G. A. Stone, Pure Appl. Chem. 30 (1972) 551.
- 20) M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 376.
- 21) J. R. Blackborow, U. Feldhoff, F.-W. Grevels, R. H. Grubbs, A. Miyashita, J. Organomet. Chem. 173 (1979) 253.

- 22) P. W. Jolly, C. Krüger, R. Salz, J. C. Sekutowski, J. Organomet. Chem. 165 (1979) C39.
- 23) L. Stehling, G. Wilke, Angew. Chem. 97 (1985) 505; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 496.
- 24) P. Binger, H. M. Büch, Topp. Curr. Chem. 135 (1987) 77.
- 25) a) P. Binger, M. J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 135 (1977) 405;
b) P. Binger, M. J. Doyle, J. Organomet. Chem. 162 (1978) 195.
- 26) a) P. Binger, Angew. Chem. 84 (1972) 352; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11 (1972) 309;
b) P. Binger, M. J. Doyle, R. Benn, Chem. Ber. 116 (1983) 1.
- 27) K. R. Pörschke, Y.-H. Tsay, C. Krüger, Angew. Chem. 97 (1985) 334; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 323.
- 28) K. R. Pörschke, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, Z. Naturforsch. 40b (1985) 199.
- 29) W. Bonrath, Dissertation, Universität Bochum 1988
- 30) W. Bonrath, K. R. Pörschke, G. Wilke, C. Krüger, Angew. Chem. 100 (1988) 852; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 833.
- 31) E. Dinjus, I. Gorski, H. Matschiner, E. Uhlig, D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem.

436 (1977) 39.

- 32) a) K. Blum, Dissertation, Universität Bochum 1978;
b) K. Blum, K. Jonas, C. Krüger, 1978, unveröffentlicht.
- 33) D. Walther, J. Organomet. Chem. 190 (1980) 393.
- 34) S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, K. Ohkuba, Inorg. Chem. 22 (1983) 104.
- 35) A. Butlerow, Liebigs Ann. Chem. 111 (1859) 242.
- 36) a) A. W. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 145 (1868) 357;
b) A. W. Hofmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 2 (1869) 152.
- 37) W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, Grundlagen der industriellen Chemie, Otto Salle Verlag und Verlag Sauerländer, S. 191.
- 38) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol 11, 3rd Edition, S. 231 ff., John Wiley, New York.
- 39) Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, Band 11, 4. Auflage, S. 687, Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- 40) Chemical Week, 105 (19.11.1969) 79.
- 41) A. R. Chauvel, P. R. Courty, R. Maux, C. Petipas, Hydrocarbon Process 52 (Sept. 1973) 179.

- 42) a) G. C. Bailey, A. E. Craser, US-Pat 1383059 (28.6.1921);
b) V. E. Meharg, H. Adkins, US-Pat 1913405 (31.7.1931).
- 43) a) A. Butlerow, Liebigs Ann. Chem. 115 (1869) 322;
b) B. Tollens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 (1884) 653;
c) P. Duden, M. Scharff, Liebigs Ann. Chem. 288 (1895) 218;
d) F. Chemnitius, Chem. Ztg. 52 (1928) 735.
- 44) a) B. Tollens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17 (1884) 653;
b) C. Wellington, B. Tollens, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18 (1885) 3298.
- 45) a) C. Mannich, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 255 (1917) 261;
b) C. Mannich, J. Chem. Soc. 112 I (1917) 634.
- 46) a) K. N. Welch, J. Chem. Soc. 1931, 673;
b) G. Morgan, N. J. L. Megson, K. W. Pepper, Chem. Ind. (London) 57 (1938) 885.
- 47) B. Tollens, P. Wigand, Liebigs Ann. Chem. 265 (1891) 316.
- 48) a) H. J. Prins, Chem. Weekbl. 14 (1917) 932;
b) H. J. Prins, Chem. Weekbl. 16 (1919) 1072;
c) H. J. Prins, Chem. Weekbl. 16 (1919) 1510;
d) H. J. Prins, Chem. Zentralbl. 1918 I 168;
e) E. Arundale, L. A. Mikeska, Chem. Rev. 51 (1952) 505.
- 49) a) W. Eschweiler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38 (1905) 880;
b) H. T. Clarke, H. B. Gillespie, S. Z. Weisshaus; J. Am. Chem. Soc. 55 (1933)

4571.

- 50) a) S. Reformatsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20 (1887) 1210;
b) A. Sementsov, J. Chem. Educ. 34 (1957) 530;
c) M. J. S. Dewar, K. M. Merz, Jr, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 6553.

- 51) a) W. Reppe, E. Keyssner, US-Pat 2232867 (9.8.1938);
b) W. Reppe, A. Steinhofer, H. Spaenig, K. Locker, US-Pat 2300969 (20.8.1940).

- 52) M. G. Blanc, Bull. Soc. Chim. 33 (1923) 313.

- 53) a) A. Baeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5 (1872) 25, 280, 1094;
b) W. Kleeberg, Liebigs Ann. Chem. 263 (1891) 283.

- 54) Baekeland, Ind. Eng. Chem. 1 (1909) 149.

- 55) V. Grignard, L. Tissier, Compt. Rend. 134 (1902) 107.

- 56) K. Ziegler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54 (1921) 737.

- 57) W. Schlenk, R. Ochs, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49 (1916) 608.

- 58) P. Leoni, M. Pasquali, J. Organomet. Chem. 255 (1983) C31.

- 59) W. R. Tikkanen, J. L. Petersen, Organometallics 3 (1984) 1651.

- 60) E. A. Maatta, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 3576.

- 61) E. Carmona, P. Palma, M. Paneque, M. L. Poveda, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6424.
- 62) G. Wilke, M. Kröner, B. Bogdanovic, Angew. Chem. 73 (1961) 755.
- 63) J. Thivolle-Cazat, I. Tkatchenko, Tetrahedron Lett. 4 (1979) 345.
- 64) a) F. Fischer, H. Tropsch, Brennstoff-Chemie 7 (1926) 97;
b) F. Fischer, H. Tropsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59 (1926) 830, 832, 923.
- 65) a) F. Fischer, H. Koch, Brennstoff-Chemie 13 (1932) 61;
b) C. C. Hall, S. L. Smith, J. Soc. Chem. Ind. London 65 (1946) 128.
- 66) H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, The Fischer-Tropsch and Related Syntheses, J. Wiley, New York 1952.
- 67) a) F. Fischer, O. Roelen, W. Feißt, Brennstoff-Chemie 13 (1932) 461;
b) F. Fischer, Brennstoff-Chemie 16 (1935) 1.
- 68) a) M. Araki, V. Ponc, J. Catal. 44 (1976) 439;
b) V. Ponc, Catal. Rev.- Sci. Eng. 18 (1978) 151;
c) M. E. Dry, Catalysis I (1981) 159;
d) W. A. Herrmann, Angew. Chem. 94 (1982) 118; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 117;
e) R. C. Brady III, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6184; 103 (1981) 1287;
f) R. Toreki, R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7558.

- 69) a) R. B. Anderson, Catalysis, Vol IV, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956;
b) R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, H. H. Storch, Chem. Ing. Tech. 30 (1958) 560;
c) M. A. Vannice, Catal. Rev.-Sci. Eng. 14 (1976) 153.
- 70) a) F. Fischer, H. Pichler, D. B. P. 731295;
b) F. Fischer, H. Pichler, D. B. P. 888240;
c) F. Fischer, H. Pichler, D. B. P. 888841;
d) F. Fischer, H. Pichler, Brennstoff-Chemie 20 (1939) 41;
e) F. Fischer, H. Pichler, Brennstoff-Chemie 20 (1939) 221.
- 71) a) H. Pichler, Brennstoff-Chemie 19 (1938) 226;
b) H. Pichler, H. Buffleb, Brennstoff-Chemie 21 (1940) 257, 273, 285;
c) H. Pichler, B. Firmhaber, Brennstoff-Chemie 44 (1963) 33, 337;
d) H. Pichler, W. Burgert, W. Gabler, D. Kioussis, Brennstoff-Chemie 49 (1968) 36;
e) H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Brennstoff-Chemie 30 (1949) 13, 60, 81.
- 72) H. Pichler, H. Schulz, Chem. Ing. Tech. 42 (1970) 1162.
- 73) a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88 (1976) 144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 136;
b) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Mol. Catal. 3 (1977/78) 443;
c) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Mol. Catal. 4 (1978) 379;
d) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, J. Mol. Catal. 16 (1982) 111.
- 74) a) T. B. Rauchfuss, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1045;

- b) B. D. Dombek, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6855;
c) D. R. Fahey, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 136;
d) J. R. Blackborow, R. J. Daroda, G. Wilkinson, Coord. Chem. Rev. 43 (1982) 17.
- 75) G.-W. Wang, H. Hattori, H. Itoh, K. Tanabe, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1256.
- 76) H. Kölbel, D. Hanus, Chem. Ing. Techn. 46 (1974) 1042.
- 77) a) R. B. Gupta, B. Viswanathan, M. V. C. Sastri, J. Catal. 26 (1972) 212;
b) M. V. C. Sastri, R. B. Gupta, B. Viswanathan, J. Catal. 32 (1974) 325.
- 78) a) K. L. Brown, G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 503;
b) G. R. Clark, C. E. L. Headford, K. Marsden, W. R. Roper, J. Organomet. Chem. 231 (1982) 335.
- 79) a) H. Berke, W. Bankhardt, G. Huttner, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, Chem. Ber. 114 (1981) 2754;
b) H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 219 (1981) 353.
- 80) H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, Z. Naturforsch. 39b (1984) 1380.
- 81) R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, K. Evertz, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem. 342 (1988) 67.

- 82) a) M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988, 249;
b) M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, M. F. Guest, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988, 321.
- 83) a) M. J. S. Dewar, Bull. Soc. Chim. Fr. 18C (1951) 71;
b) J. Chatt, L. A. Duncanson, J. Chem. Soc. 1953, 2939;
c) J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 7005;
d) J. H. Nelson, K. S. Wheelock, L. C. Cusachs, H. B. Jonassen, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 1019;
e) M. J. S. Dewar, G. P. Ford, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 783.
- 84) P. Conway, S. M. Grant, A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1920.
- 85) R. A. Head, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1982, 1637.
- 86) a) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 2019;
b) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Organometallics 5 (1986) 2425.
- 87) a) G. E. Herberich, J. Okuda, Angew. Chem. 97 (1985) 400; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 24 (1985) 402;
b) J. Okuda, G. E. Herberich, Organometallics 6 (1987) 2331.
- 88) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. 107

(1985) 2985.

- 89) a) W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, M. C. Etter, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1056;
b) W. E. Buhro, S. Georgiou, J. M. Fernandez, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, Organometallics 5 (1986) 956.
- 90) B. N. Chaudret, D. J. Dole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1546.
- 91) M. L. H. Green, G. Parkin, K. J. Moynihan, K. Prout, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1540.
- 92) M. L. H. Green, G. Parkin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 90.
- 93) A. v. Asselt, B. J. Burger, V. C. Gibson, J. E. Bercaw, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5347.
- 94) G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli, S. Pucci, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 269.
- 95) S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 1690.
- 96) G. Erker, K. Kropp, Chem. Ber. 115 (1982) 2437.
- 97) K. Kropp, V. Skibbe, G. Erker, C. Krüger, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 3353.

- 98) T. Beringhelli, G. D'Alfonso, G. Ciani, H. Molinari, *Organometallics* 6 (1987) 194.
- 99) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart 1984, S. 173.
- 100) a) H. H. Blau Jr., H. H. Nielsen, *J. Mol. Spectrosc.* 1 (1957) 124;
b) D. J. Clouthier, D. A. Ramsay, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 34 (1983) 31.
- 101) a) D. P. Stevenson, J. E. LuValle, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 2508;
b) C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 42 (1969) 2148.
- 102) K. Jonas, K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88 (1976) 682;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 621.
- 103) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.* 1987 S1.
- 104) W. L. Jorgensen, L. Salem, *The organic chemist's book of orbitals*, Academic Press, New York, 1973, S. 81 ff.
- 105) P. W. Jolly, G. Wilke, *The organic Chemistry of Nickel*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, S. 244 ff.
- 106) *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, S. 484.
- 107) R. C. Cookson, T. A. Crabb, *Tetrahedron* 24 (1968) 2385.

- 108) R. Neidlein, A. Rufinska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640.
- 109) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 168, 447.
- 110) Y. Senda, J.-I. Ishiyama, S. Imaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 2813.
- 111) R. Countryman, B. R. Penfold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1598.
- 112) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 99 (1987) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 771.
- 113) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golic, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 81.
- 114) a) A. R. Fraser, P. H. Bird, S. A. Bezman, J. R. Shapley, R. White, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 597;
b) F.-W. Grevels, D. Schulz, E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* 86 (1974) 558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 534;
c) F. G. A. Stone, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 318.
- 115) R. G. Pearson, *Chem. Brit.* 12 (1976) 160.
- 116) M. Green, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, M. Pfeffer, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1979, 306.

- 117) R. J. McKinney, D. L. Thorn, R. Hoffmann, A. Stockis, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2595.
- 118) a) R. H. Grubbs, A. Miyashita, M.-I. M. Liu, P. L. Burk, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3863;
b) R. H. Grubbs, A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1300;
c) R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2418;
d) R. Grubbs, A. Miyashita, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7416.
- 119) M. Pasquali, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, Inorg. Chem. 20 (1981) 349.
- 120) K. R. Pörschke, 1988, private Mitteilung.
- 121) A Yamamoto, S. Ikeda, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 5989.
- 122) In Zusammenarbeit mit S. Michaelis.
- 123) a) R. Diercks, Dissertation, Universität Hamburg, 1984;
b) R. Diercks, H. tom Dieck, Z. Naturforsch., Teil B 39 (1984) 180.
- 124) D. Walther, Z. Chem. 20 (1980) 268.
- 125) C. de Ortueta Spiegelberg, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.
- 126) Studiengesellschaft Kohle m.b.H., Brit. Pat. 1197500 (17.10.1967).
- 127) B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott,

- G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, J. Organomet. Chem. 191 (1980) 425.
- 128) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 144 ff.
- 129) B. Bogdanovic, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1962.
- 130) H. Bönemann, B. Bogdanovic, G. Wilke, Angew. Chem. 79 (1967) 817; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6 (1967) 804.
- 131) B. Henc, H. Pauling, G. Wilke, C. Krüger, G. Schroth, E. G. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1820.
- 132) R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, J. Organomet. Chem. 217 (1981) 91.
- 133) M. V. Grignard, Ann. Chim. Phys. 7, XXIV (1901) 433; Chem. Zentralbl. 1901 II, 622.
- 134) A. Behr, Angew. Chem. 100 (1988) 681; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 661.
- 135) T. Yamamoto, A. Yamamoto, Chem. Lett. 1978, 615.
- 136) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33 (1971) 109.
- 137) A. Döhring, P. W. Jolly, C. Krüger, M. J. Romao, Z. Naturforsch., Teil B 40 (1985) 484.

- 138) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 638.
- 139) M. Aresta, C. F. Nobile, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 708.
- 140) E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, Z. Anorg. Allg. Chem. 483 (1981) 63.
- 141) K. Sümmermann, Dissertation, Universität Bochum, 1984
- 142) M. C. Baird, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1967, 865.
- 143) a) E. Uhlig, W. Poppitz, Z. Chem. 19 (1979) 191;
b) W. Poppitz; E. Uhlig, Z. Anorg. Allg. Chem. 489 (1982) 67.
- 144) M. G. Mason, P. N. Swepston, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 22 (1983) 411.
- 145) C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini, A. Orlandini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 753.
- 146) a) P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, Inorg. Chem. 15 (1976) 2768;
b) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, Inorg. Chem. 23 (1984) 2838.
- 147) T. Yamamoto, T. Kohara, K. Osakada, A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56 (1983) 2147.
- 148) a) C. Bianchini, A. Meli, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1309;

- b) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2732.
- 149) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 201.
- 150) P. J. Vergamini, P. G. Eller, *Inorg. Chim. Acta* 34 (1979) L291.
- 151) T. G. Southern, U. Oehmichen, J. Y. Le Marouille, H. Le Bozec, D. Grandjean, P. H. Dixneuf, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2976.
- 152) B. Marczinke, Dissertation, Universität Bochum, 1988.
- 153) H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2568.
- 154) T. T. Tsou, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2311.
- 155) Eine ähnliche Beobachtung machten auch Floriani et al., siehe 86b).
- 156) B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 1.
- 157) P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6, Pergamon, London, 1982, S. 15 ff.
- 158) C. Bianchini, A. Meli, *Organometallics* 4 (1985) 1537.
- 159) F. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1935) 2821.

- 160) F. Walker, ACS Monographs, N^o.159, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1964, 3rd Ed., S. 46-49.
- 161) a) B. Bogdanovic, H. Bönemann, G. Wilke, Angew. Chem. 78 (1966) 591; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 (1966) 582;
b) D. Walter, G. Wilke, Angew. Chem. 78 (1966) 941; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5 (1966) 879.
- 162) a) S. Stobbe, Dissertation, Universität Bochum, 1979;
b) P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 90 (1978) 144; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 124.
- 163) W. A. Bone, H. L. Smith, J. Chem. Soc. 87 (1905) 910.
- 164) a) O. Roelen, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1923;
b) H. Tropsch, O. Roelen, Abhandl. Kenntnis Kohle, 7 (1925) 15; Chem. Zentr. 1926,I,3298; CA 21 (1927) 3530.
- 165) M. J. Marshall, D. F. Stedman, Trans. Roy. Soc. Can. 17 Sect. III (1923) 53; Chem. Zentr. 1924,II, 456; CA 18 (1924) 968.
- 166) O. Ruff, O. Bretschneider, Z. Anorg. Allg. Chem. 210 (1933) 173.
- 167) Ullmann, Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 11. S. 641.
- 168) Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 3rdEd, Vol. 11, S. 1 ff.

- 169) J. E. Fearn, *High Polymers* 25 (1972) 1.
- 170) T. A. Manuel, S. L. Stafford, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 249.
- 171) a) R. Cramer, G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1392;
b) G. W. Parshall, F. N. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 5356.
- 172) R. B. King, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc. London* 1961 69.
- 173) a) G. A. Ozin, W. J. Power, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2864;
b) G. A. Ozin, W. J. Power, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2836.
- 174) a) K. R. Pörschke, private Mitteilung, 1988;
b) D. E. Mann, N. Acquista, E. K. Plyler, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 52 (1954) 67.
- 175) D. W. McBride, R. L. Pruett, E. Pitcher, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 497.
- 176) C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1647.
- 177) J. Browning, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1971, 453.
- 178) M. Green, S. K. Shakshooki, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2828.
- 179) a) C. A. Tolman, W. C. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2774;
b) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2780.
- 180) A. Greco, M. Green, S. K. Shakshooki, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem.*

Commun. 1970, 1374.

- 181) P. K. Maples, M. Green, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 388.
- 182) J. Browning, B. R. Penfold, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 198.
- 183) B. Bogdanovic, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, G. Wilke, Angew. Chem. 75 (1963) 10; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2 (1963) 105.
- 184) B. Büssemeier, Dissertation, Universität Bochum, 1973.
- 185) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, Chem. Ber. 118 (1985) 275.
- 186) K. R. Pörschke, G. Wilke, Chem. Ber. 117 (1984) 56.
- 187) a) E. G. Hoffmann, P. W. Jolly, A. Küsters, R. Mynott, G. Wilke, Z. Naturforsch. Teil B 31 (1976) 1712;
b) P. W. Jolly, R. Mynott, Adv. Organomet. Chem. 19 (1981) 257.
- 188) P. Binger, A. Bringmann, 1986, private Mitteilung.
- 189) H. M. Büch, P. Binger, R. Benn, A. Rufinska, Organometallics 6 (1987) 1130.
- 190) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, Prog. Inorg. Chem. 35 (1987) 329.

- 191) Cotton, Wilkinson, Anorganische Chemie, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim, 1982, S. 74.
- 192) J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, 2nd Ed., 1981, S. 147.
- 193) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 176.
- 194) D. Schäfer, Dissertation, Universität Bochum, 1984.
- 195) K. R. Pörschke, R. Mynott, Z. Naturforsch., Teil B, 39 (1984) 1565.
- 196) R. R. Burch, J. C. Calabrese, S. D. Ittel, Organometallics, 7 (1988) 1642.
- 197) H. Priemer, Dissertation, Universität Bochum 1987.
- 198) K. Wieghardt, W. Schmidt, B. Nuber, J. Weiss, Chem. Ber. 112 (1979) 2220.
b) E. Hartung, K. Wieghardt, unveröffentlicht.
- 199) A. Moschel, D. B. P. 1274116 (1968).
- 200) a) G. Wilke, E. W. Müller, M. Kröner, Angew. Chem. 73 (1961) 33;
b) R. Mynott, A. Mollbach, G. Wilke, J. Organomet. Chem. 199 (1980) 107.
- 201) a) P. Heimbach, Angew. Chem. 76 (1964) 586; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4 (1964) 648;
b) C.A. Tolman, W.C. Seidel, D.H. Gerlach, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2669.

- 202) H.M. Büch, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.
- 203) K. R. Pörschke, private Mitteilung, 1987
- 204) a) E. Dinjus, I. Gorski, E. Uhlig, H. Walther, Z. Anorg. All. Chem. 422 (1976) 75
b) P. Binger, M.J. Doyle, J. McMeeking, C. Krüger, Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 135 (1977) 405.
- 205) A. Yamamoto, K. Morifuji, S. Ikeda, T. Saito, Y. Uchida, A. Misono, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 4652.
- 206) Handbook of tables for organic compound identification, CRC-Press, 3rd Edition, S. 144.
- 207) F. González-Sánchez, Tetrahedron 1 (1957) 231.

Lebenslauf

Name: Wolfgang Schröder
Geburtsdatum: 17. Mai 1959
Eltern: Ernst-Kuno und Käthe Schröder
Familienstand: verheiratet

Ausbildung

1965-1968 Kath. Volksschule in Siegburg, Jakobstraße
1968-1969 Hauptschule in Siegburg, Seidenbergstraße
1969-1978 Mathematisch-Naturwissenschaftliches und
Neusprachliches Gymnasium Troisdorf
Juni 1978 Reifeprüfung
Aug. 1978 - Okt. 1979 Grundwehrdienst
WS 1979/80 Beginn des Chemie-Studiums an der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn
Juli 1982 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Mai 1985 Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Juli 1985 - März 1986 Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. G. Wilke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim a.d. Ruhr
April 1986 Beginn der Dissertation unter Leitung von
Prof. Dr. G. Wilke am Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr
WS 1986/87 Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum

